

В.И. Игнатенков, В. С. Бесков

ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ

ПО ОБЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Допущено Министерством образования и науки
Российской Федерации в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по химико-технологическим
направлениям подготовки бакалавров
и дипломированных специалистов

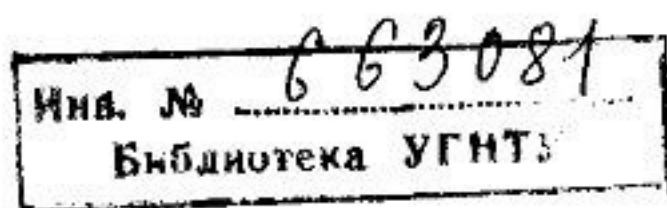


МОСКВА
ИКЦ «АКАДЕМКНИГА»
2005

УДК 66.0
ББК 35.11
И 26

Рецензенты:

кафедра общей химической технологии, кафедра химической технологии топлива (Томский политехнический университет);
профессор Х.Э. Харлампиди (Казанский государственный технологический университет)



Игнатенков В.И., Бесков В.С.

Примеры и задачи по общей химической технологии: Учеб. пособие для вузов. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. — 198 с.: ил.

ISBN 5-94628-130-5

Представлены примеры и задачи, предназначенные для закрепления материала основных разделов курса «Общая химическая технология» и практического освоения разнообразных расчетов, встречающихся в практике работ инженера-технолога.

Для студентов высших учебных заведений химико-технологических специальностей.

ISBN 5-94628-130-5

© В.И. Игнатенков,
В.С. Бесков, 2005
© ИКЦ «Академкнига», 2005

Подготовка химиков-технологов предусматривает изучение общих научных основ и закономерностей химико-технологических процессов. Эту задачу выполняет курс «Общая химическая технология».

Курс лекций сочетается с практическими занятиями, на которых осваивается и закрепляется теоретический материал путем решения конкретных инженерных задач по расчету химико-технологических процессов.

Учебное пособие «Примеры и задачи по общей химической технологии» является дополнением к учебнику «Общая химическая технология». Пособие охватывает основные разделы учебной дисциплины «Общая химическая технология» — физико-химические основы химических процессов, химические процессы и реакторы, химико-технологические системы. В соответствии с общей направленностью курса основное внимание уделено расчетам процессов с химическими превращениями. Вначале предлагается расчет основных технологических показателей производства, используя данные по протекающим в нем химическим превращениям. Здесь же обращено внимание на культуру расчета — соблюдение размерностей и некоторые вопросы точности вычислений. Затем предлагается расчетный материал последовательно «от частного к общему»: физико-химические закономерности химических процессов, расчет химического реактора и системы реакторов, материальный и тепловой балансы химико-технологической системы и химического производства. Каждый раздел содержит краткие сведения о процессе и основные расчетные формулы, примеры расчетов и задачи для самостоятельного решения, ответы на которые приведены в конце книги. Исключение составляет глава «Материальный и тепловой балансы химико-технологической системы» — в нем приведены только примеры технологического расчета конкретного производства, чтобы показать логику разных расчетов и форму их представления.

В подготовку материала пособия внесли свой вклад сотрудники кафедры ОХТ РХТУ им. Д.И. Менделеева – профессор В.И. Ванчурин, доценты Е.В. Сучкова, Н.З. Павлова, А.П. Федосеев, Ю.Л. Вяткин и другие.

Авторы будут благодарны всем, кто пришлет свои замечания и предложения.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Ниже приведены обозначения только основных параметров и переменных, которые используются в научной и технической литературе и, естественно в настоящем пособии, а также некоторые принятые обозначения.

$A, B, \dots R, S$	—	исходные вещества и продукты реакции
$^{\circ}\text{C}$	—	градус Цельсия
C_i	—	текущая концентрация i -го вещества, моль/л
C_{i0}	—	начальная концентрация i -го вещества, моль/л
c_p	—	удельная теплоемкость: молярная, Дж/(моль·К), массовая, Дж/(кг·К), объемная, Дж/(м ³ ·К)
D	—	коэффициент диффузии, м ² /с; диаметр, м
E_i	—	выход i -го продукта
E	—	энергия активации, Дж/моль
F	—	сечение реактора; общая поверхность теплообмена, м ²
H	—	энтальпия, Дж/моль; высота аппарата, м
k	—	константа скорости реакции, константа скорости превращения
K	—	градус Кельвина
K_p	—	константа равновесия
K_m	—	коэффициент массопередачи, м/с
K_T	—	коэффициент теплопередачи, Дж/(м ² ·с·К)
n	—	порядок реакции
N	—	количество вещества, моль; мольный поток, моль/с
P	—	общее давление, Па
P_i	—	парциальное давление i -го компонента в газе, Па
Q, q	—	тепловой поток, Дж/с
Q_p	—	тепловой эффект реакции, Дж/моль
R	—	газовая постоянная, Дж/(моль·К); радиус твердой частицы, м

r	—	скорость реакции по маршруту
S	—	селективность процесса по продукту; поверхность контакта фаз, м^2
S'_i	—	дифференциальная селективность по i -му продукту
T	—	температура, К
v	—	объем реактора, катализатора, м^3
v_i	—	стехиометрический коэффициент i -го компонента
V_0	—	начальный объемный поток, $\text{м}^3/\text{с}$
W_i	—	скорость превращения i -го вещества, $\text{моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$
W_n	—	наблюдаемая скорость превращения, $\text{моль}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$, $\text{моль}/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$
x	—	степень превращения
β	—	коэффициент массоотдачи, $\text{м}/\text{с}$; степень абсорбции
τ	—	условное время пребывания, с
η	—	степень использования внутренней поверхности пористого катализатора

ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

■ 1.1. РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ

Техническое совершенство процесса или производства определяется его техническими показателями.

Производительность, или мощность производства, П определяет количество продукта, вырабатываемого в единицу времени, и обычно измеряется в тоннах в сутки (т/сут) или тысячах тонн в год (тыс.т/год), или килограммах в час (кг/ч).

Химическое производство работает 300–330 сут в году, т. е. за исключением времени на планово-предупредительные ремонты и возможные аварийные остановки. Таким образом,

$$П [т/сут] \approx 0,3П [тыс.т/год].$$

При расчете часовой производительности принимают, что производство работает 8000 ч в году, т. е.

$$П [т/сут] = П [тыс.т/год]/8.$$

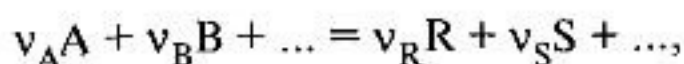
Расходный коэффициент К определяет расходы сырья, воды, топлива, электроэнергии пара на единицу произведенной продукции:

$$K = G_{\text{исх}}/G,$$

где $G_{\text{исх}}$ — затраты сырья, топлива, энергии при производстве продукта в количестве G .

Расходные коэффициенты могут измеряться в тоннах сырья на тонну продукта, в кубических метрах газа на тонну продукта, в киловатт-часах электроэнергии на тонну продукта и т. д. Расходный коэффициент отражает эффективность данной технологии по ресурсо- и энергосбережению по сырью и часто является определяющим показателем эффективности процесса.

Теоретический расходный коэффициент K_t учитывает стехиометрические соотношения, по которым происходит превращение исходных веществ в целевой продукт. Для этого используют стехиометрическое уравнение химического превращения



которое показывает, в каких соотношениях вещества вступают в химическое взаимодействие друг с другом. Если превратилось N_A молей вещества А, то расходуется $N_A(\nu_B/\nu_A)$ молей вещества В и образуется $N_A(\nu_R/\nu_A)$ молей продукта R и $N_A(\nu_S/\nu_A)$ молей продукта S.

Практический расходный коэффициент учитывает производственные потери на всех стадиях процесса, а также побочные реакции, если они имеют место. Если $E_{\text{пот}}$ — потери продукта (в долях от расходуемого количества), то

$$K_{\text{пр}}/K_{\text{т}} = 1 + E_{\text{пот}}.$$

Выход продукта E от теоретической величины является показателем совершенства процесса и показывает отношение количества полученного продукта G к его теоретическому количеству $G_{\text{теор}}$, которое могло бы быть получено из этого же количества сырья при идеальной организации процесса:

$$E = G/G_{\text{теор}}.$$

Величину $G_{\text{теор}}$ определяют или из равновесного превращения исходного вещества при условиях процесса или по полному превращению исходного сырья в продукт (исключается образование побочных продуктов).

В определении выхода продукта учитывается неполнота превращения исходного вещества, а в определении практического расходного коэффициента — как неполнота превращения, так и производственные потери исходного вещества.



1.2. О РАЗМЕРНОСТЯХ ВЕЛИЧИН В РАСЧЕТАХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

После того, как определены структура химико-технологической системы (ХТС) — элементы и связи между ними, описание элементов (математические модели аппаратов или балансовые соотношения) и их состояние, параметры входных или выходных потоков (которые зависят от постановки задачи расчета), можно переходить к расчету состояния ХТС (параметров потоков).

Подготовка данных — важнейший этап вычислений, от которых зависит достоверность конечных результатов.

Размерность используемых величин должна быть проверена на их «совместимость» в балансовых уравнениях — исходную информацию получают из разных источников с данными различной размерности. Материальный баланс чаще всего рассчитывают на расходы веществ в

час, причем количества измеряют в килограммах (кг), тоннах (т), кубических метрах (м^3), молях. Для материального баланса удобно использовать размерность потоков в массовых величинах (кг/ч, г/мин, т/ч и т. д.). Показатели химической реакции традиционно измеряют в молях. Задаваемые концентрации могут быть, например, в процентах или долях, но «доля» бывает массовая, молярная или объемная. Численно они различаются.

Есть основной способ проверки правильности использования размерностей: подставить в балансовое уравнение на место используемых величин их размерности. Если все в порядке, то все слагаемые уравнения должны получиться одинаковой размерности. В противном случае в каждый член уравнения надо вводить пересчетные коэффициенты:

- десятичные приставки (кило-, деци-, милли- и др.);
- единицы измерения (тонна, килограмм, год, час, секунда);
- в виде физических и физико-химических констант (плотность ρ [г/л], молярная масса M [г/моль], молярный объем 22,4 [л/(г-моль)], стехиометрический коэффициент ν [моль] и др.). Они имеются в справочной литературе.

Безразмерные величины следует подставлять в их первоначальной размерности: вместо [доля] — [л/л] или [кг/кг]. Указывать в размерности нужно фазовое состояние: [моль/(л_г·град)] или [кг/(л_ж·град)] (индексы г, ж относятся соответственно к газовой и жидкой фазам). Обозначать в размерностях необходимо наименование компонента: $M[\text{моль R}]$, M_A [г/моль А] и так далее. Вероятность ошибок значительно уменьшится, а несоответствие размерностей — распространенная ошибка в вычислениях.

Покажем это на примере смешения двух потоков — газа и жидкости — в испарителе. Газ состоит из компонентов А и В (например, воздух, содержащий пары воды). В смеситель входят газовый поток объемом V_1 [$\text{м}^3/\text{ч}$] и концентрацией вещества А (пары воды) в нем — C_1 [объемная доля] и жидкий поток в количестве V_2 [$\text{м}^3/\text{ч}$], содержащий только компонент А (вода в данном случае), который испаряется. Выходит поток объемом V с концентрацией вещества А, равной C . Их определение входит в составление материального баланса смесителя. Баланс по потокам в целом и компоненту А следующий:

$$V_1 + V_2 = V; \quad V_1 C_1 + V_2 = VC. \quad (1.1)$$

Используем приведенные размерности входящих в эти уравнения величин и, подставив их в равенства (1.1), получим:

$$\begin{array}{ccccc} V_1 & + & V_2 & = & V \\ [\text{м}^3/\text{ч}] & & [\text{м}^3/\text{ч}] & & [\text{м}^3/\text{ч}] \end{array}$$

$$\frac{V_1 C_1}{[\text{м}^3/\text{ч}][\text{кмоль}/\text{м}^3]} + \frac{V_2}{[\text{м}^3/\text{ч}]} = \frac{VC}{[\text{м}^3/\text{ч}][\text{кмоль}/\text{м}^3]}.$$

Во втором уравнении очевидно несовпадение размерности третьего члена с предыдущими. Но размерности двух первых членов и первого, и второго уравнений не совпадают, если более аккуратно записать размерности (указать фазовое состояние потока и наименование компонента, а также учитывать, что жидкость есть компонент А):

$$\frac{V_1}{[\text{м}^3/\text{ч}]} + \frac{V_2}{[\text{м}^3_{\text{Аж}}/\text{ч}]} = \frac{V}{[\text{м}^3/\text{ч}]};$$

$$\frac{V_1 C_1}{[\text{м}^3/\text{ч}][\text{кмоль}_{\text{Аг}}/\text{м}^3]} + \frac{V_2}{[\text{м}^3_{\text{Аж}}/\text{ч}]} = \frac{VC}{[\text{м}^3/\text{ч}][\text{кмоль}_{\text{Аг}}/\text{м}^3]}.$$

Чтобы размерности совпадали, введем пересчетные коэффициенты: плотность жидкости, состоящей из компонента А, — $\gamma_{\text{ж}} [\text{кг}_{\text{Аж}}/\text{м}^3_{\text{Аж}}]$; молярную массу компонента А — $M_{\text{А}} [\text{кг}_{\text{А}}/\text{кмоль}_{\text{А}}]$ и его молярный объем в газообразном состоянии $22,4 [\text{м}^3/\text{кмоль}_{\text{А}}]$.

Уравнение баланса и размерности их членов будут выглядеть следующим образом:

$$\frac{V_1}{[\text{м}^3/\text{ч}]} + \frac{V_2 (\gamma/M_{\text{А}}) \cdot 22,4}{[\text{м}^3_{\text{Аж}}/\text{ч}]([\text{кг}_{\text{Аж}}/\text{м}^3_{\text{Аж}}]/[\text{кг}_{\text{Аж}}/\text{кмоль}_{\text{А}}])[\text{м}^3/\text{кмоль}_{\text{А}}]} = \frac{V}{[\text{м}^3/\text{ч}]};$$

$$\frac{V_1 C_1}{[\text{м}^3/\text{ч}][\text{кмоль}_{\text{Аг}}/\text{м}^3]} + \frac{V_2 (\gamma/M_{\text{А}}) \cdot 22,4}{[\text{м}^3_{\text{Аж}}/\text{ч}]([\text{кг}_{\text{Аж}}/\text{м}^3_{\text{Аж}}]/[\text{кг}_{\text{А}}/\text{кмоль}_{\text{А}}])(\text{м}^3/\text{кмоль}_{\text{А}})} = \frac{VC}{[\text{м}^3/\text{ч}][\text{кмоль}_{\text{Аг}}/\text{м}^3]}.$$

Здесь размерности всех членов в каждом уравнении после сокращения совпадают: ($[\text{м}^3/\text{ч}]$ в первом и $[\text{моль}_{\text{Аг}}/\text{ч}]$ во втором) и уравнения балансов представлены корректно.



1.3. ТОЧНОСТЬ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Расчеты всегда сопровождаются ошибками вычислений. Причин здесь несколько. Во-первых, любая арифметическая операция ограничена разрядностью чисел, с которыми проводятся вычисления. Вычислительная машина (компьютер или калькулятор) оперируют с числами ограниченной (хотя и большой) разрядности. Обозначим Δ_i — точность представления i -го числа и $\Delta_{\text{ар}}$ — суммарная точность арифметических операций. Тогда $\Delta_{\text{ар}} = \sum \Delta_i$ (отметим, что при сложении и вычитании суммируются значения абсолютных погрешностей, а при умножении и делении — относительных).

Во-вторых, некоторые вычисления связаны с решением уравнений численным методом (например, нахождение корней нелинейных и

трансцендентных уравнений). Алгоритм таких решений всегда связан с точностью решения — $\Delta_{\text{алг}}$. В-третьих, результаты вычислений обычно округляют, т. е. фиксируют с некоторой точностью (например, четыре значащих цифры или два знака после запятой). Далее полученные результаты служат для дальнейших вычислений (например, суммирование количества всех веществ при расчете материального баланса). Возникает ошибка округления — $\Delta_{\text{окр}}$ (по сути она аналогична $\Delta_{\text{ар}}$). Ошибка округления проявляется наиболее часто как человеческий фактор.

Приведем простой пример. Имеется 100 кг вещества А. Две трети его превратилось в вещество В. Округляя до трех значащих цифр, получим $100(2/3) \approx 66,7$ кг вещества В. Затем две трети вещества В превратилось в вещество С. Опять фиксируя три значащих цифры, получим $66,7(2/3) \approx 44,5$ кг вещества С. Прямой расчет с конечным округлением: $100(2/3)(2/3) \approx 44,4$ кг вещества С — дал иную цифру. Из-за округления промежуточного результата образовалась относительная ошибка расчета 0,2%, хотя точность представления первого результата вследствие его округления составила всего 0,05% ($66,7$ — округленный результат и $66,6666\ldots$ — точный).

Суммарная ошибка конечного расчета

$$\Delta = \Delta_{\text{ар}} + \Delta_{\text{алг}} + \Delta_{\text{окр}}.$$

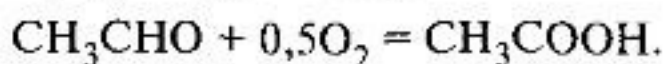
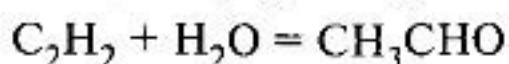
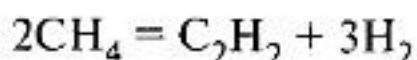
Расчет материального баланса предполагает равенство масс входящих и выходящих потоков. Из-за ошибки вычислений и округлений промежуточных результатов расчетный баланс может не выполняться. Это будет отмечено в некоторых дальнейших примерах.



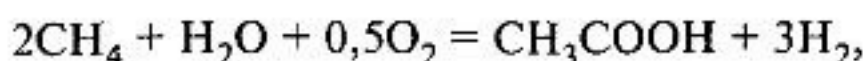
1.4. ПРИМЕР РАСЧЕТОВ

Рассчитать расходный коэффициент по природному газу, содержащему 97% объемных долей метана, в производстве уксусной кислоты из ацетальдегида. Выход ацетилена из метана $E_{\text{ац}} = 15\%$, выход ацетальдегида из ацетилена $E_{\text{ацд}} = 60\%$, а выход уксусной кислоты из ацетальдегида $E_{\text{ук}} = 90\%$. Молекулярные массы веществ: C_2H_2 — 26; CH_3CHO — 44; CH_3COOH — 60; CH_4 — 16.

Решение. Уксусную кислоту получают многостадийным методом при последовательном протекании следующих реакций:



Теоретический расход метана на $G_{\text{ук}} = 1$ т уксусной кислоты, рассчитанный по брутто-реакции



составит

$$K_{\text{CH}_4, \text{теор}} = \frac{G_{\text{ук}} \nu_{\text{CH}_4} M_{\text{CH}_4}}{\nu_{\text{ук}} M_{\text{ук}}} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 16}{1 \cdot 60} = 0,534 \text{ т метана/т уксусной кислоты.}$$

Находим практический расход метана (расходный коэффициент по метану K_{CH_4}) с учетом значений выходов по стадиям:

$$K_{\text{CH}_4, \text{практ}} = \frac{K_{\text{CH}_4, \text{теор}}}{E_{\text{ац}} E_{\text{ацд}} E_{\text{ук}}} = \frac{0,534}{0,15 \cdot 0,6 \cdot 0,90} = 6,59 \text{ т метана/т уксусной кислоты}$$

или

$$\frac{6,59 \cdot 1000 \cdot 22,4}{M_{\text{CH}_4}} = 9226 \text{ м}^3 \text{ метана/т уксусной кислоты.}$$

С учетом содержания метана в природном газе находим расходные коэффициенты природного газа:

$$K_{\text{пр.газа}} = \frac{K_{\text{CH}_4, \text{практ}}}{C_{\text{CH}_4}} = \frac{6,59}{0,97} = 6,79 \text{ т природного газа/т уксусной кислоты}$$

или 9511 м³ природного газа/т уксусной кислоты.

■ 1.5. ЗАДАЧИ

1-1. Химический состав оконного (силикатного) стекла выражается формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, т. е. оно состоит из соды Na_2O , известняка CaO , песка SiO_2 . Рассчитать теоретические коэффициенты по сырью при производстве стекла, если сода содержит 93,8% Na_2CO_3 , известняк — 90,5% CaCO_3 и песок — 99,0% SiO_2 .

1-2. Сколько потребуется сульфата железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и хромового ангидрида CrO_3 для получения 1 т железохромового катализатора конверсии окиси углерода, имеющего состав: 90% Fe_2O_3 ; 10% Cr_2O_3 ?

1-3. Негашенная известь содержит 94% CaO , 12% CO_2 и 4,8% примесей. Получается она обжигом известняка, содержащего 89% CaCO_3 . CO_2 в негашенной извести получается из-за наличия в ней карбонатов CaCO_3 , количество которых определяет степень обжига известняка. Опреде-

лить расходный коэффициент известняка на 1 т извести указанного состава и степень обжига известняка.

1-4. Рассчитать расход колчедана, содержащего 40% S на 1 т H_2SO_4 , если потери S и сернистого ангидрида в производстве серной кислоты составляют 3%, а степень абсорбции – 99%.

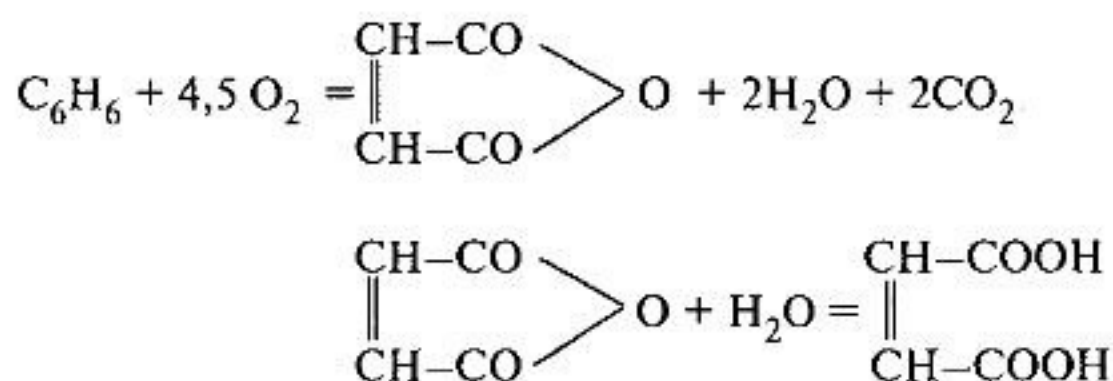
1-5. Рассчитать зависимость содержания кислорода в газах обжига от концентрации SO_2 при воздушном дутье:

- для обжига колчедана FeS_2 ;
- для обжига серы;
- для обжига сернистого цинка ZnS .

1-6. Рассчитать основные технологические показатели производства малеинового ангидрида воздушным окислением бензола:

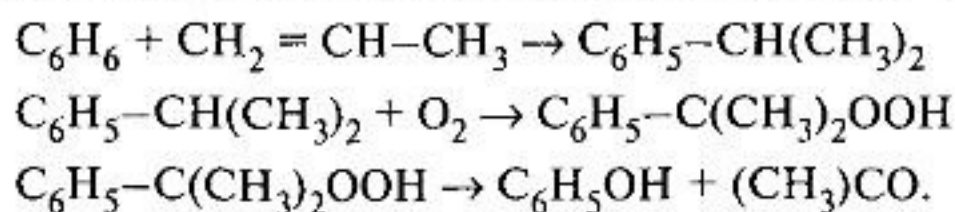
- теоретические и фактические расходные коэффициенты;
- выходы продуктов на подаваемый и превращенный бензол;
- общую и избирательную конверсии бензола.

Химическая схема процесса



Материальный баланс производства малеинового ангидрида сведен в табл. 1.1.

1-7. Рассчитать расходные коэффициенты по бензолу и пропан-пропиленовой фракции газов крекинга, содержащих 30% объемных долей пропилена и 70% объемных долей пропана для производства фенола. Получение фенола из бензола и пропилена состоит из трех стадий:



Выход изопропилбензола из бензола составляет 90%, а выход фенола из изопропилбензола – 93%.

Таблица 1.1. Материальный баланс процесса получения малеинового ангидрида

Приход		Расход	
Вещество	Количество, кг/ч	Вещество	Количество, кг/ч
Бензол	2941,17	Малеиновый ангидрид	3404,15
Воздух	31070,88	Малеиновая кислота	125,97
В том числе:		Бензол	117,63
азот	23831,06	Вода	1283,63
кислород	7239,82	Выхлопные газы, в том числе:	
		азот	23831,06
		кислород	2027,12
		углекислый газ	3185,54
		Потери ангидрида	36,95
Итого	34012,05	Итого	34012,05

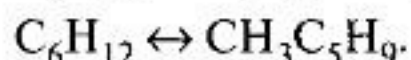
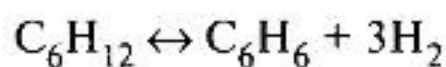
Молекулярные массы: бензола — 78, пропилена — 42, фенола — 94.

1-8. Рассчитать расходные коэффициенты в производстве технического карбида кальция $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$. Технический карбид кальция имеет следующий состав: 78% CaC_2 , 15% CaO , 3% C , прочие примеси — 4%. Известь содержит 96,5% CaO . В коксе содержится 4% золы, 4% летучих, 3% влаги. Молекулярные массы: CaC_2 — 64, CaO — 56.

1-9. Рассчитать основные технологические показатели производства бензола методом парофазовой дегидрогенизации циклогексана:

- теоретические и фактические расходные коэффициенты;
- выходы продуктов на подаваемый и превращенный циклогексан;
- общую и избирательную конверсии циклогексана.

Химическая схема процесса

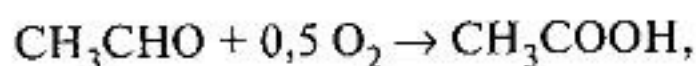


Материальный баланс производства метилциклопентана сведен в табл. 1.2.

Таблица 1.2. Материальный баланс получения бензола

Приход		Расход	
Вещество	Количество, т/сут	Вещество	Количество, т/сут
Циклогексан	503,16	Бензол	150
		Циклогексан	32,113
		Водород	11,538
		Метилциклопентан	294,856
		Потери	14,653
Итого	503,16	Итого	503,16

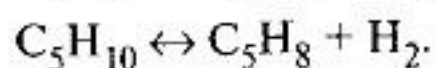
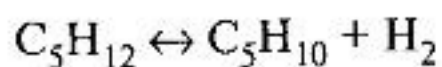
1-10. Рассчитать расходный коэффициент технического ацетальдегида, содержащего 98% ацетальдегида, для получения 1 т уксусной кислоты в процессе его окисления по реакции



если выход кислоты по альдегиду составляет 89,3%.

1-11. Рассчитать расходные коэффициенты по сырью в производстве 1 т фосфата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$. Фосфорная кислота имеет концентрацию 58%, а аммиак содержит 2% влаги.

1-12. Рассчитать теоретический и практический коэффициенты 97% изопентана в производстве 1 т изопрена. Процесс каталитического дегидрирования изопентана осуществляется по реакциям:



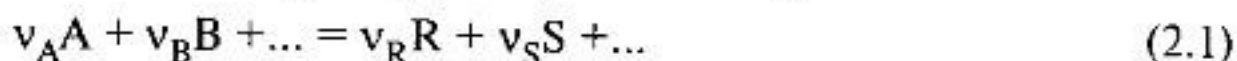
Выход изоамилена составляет 73%, а изопрена – 65% от теоретического.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1. СТЕХИОМЕТРИЯ В РАСЧЕТАХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1.1. Расчетные формулы

Изменение состава реагирующей смеси происходит в соответствии со стехиометрическими уравнениями реакций. *Стехиометрическое уравнение* показывает, в каком соотношении реагенты вступают во взаимодействие друг с другом, и имеет вид



Это уравнение показывает, что реагенты А, В расходуются, а продукты R, S образуются в соответствии с их стехиометрическими коэффициентами ν_A , ν_B , ν_R , ν_S и т. д.

Отметим, что стехиометрическое уравнение — балансовое и может не соответствовать истинному направлению протекания химических превращений.

Обозначим: N_{A0} , N_{B0} , N_{R0} , N_{S0} — первоначальные количества веществ А, В, R, S; N_A , N_B , N_R , N_S — их текущие количества к какому-то моменту времени.

В соответствии со стехиометрическим уравнением получим стехиометрическое балансовое соотношение

$$\frac{N_{A0} - N_A}{\nu_A} = \frac{N_{B0} - N_B}{\nu_B} = \frac{N_R - N_{R0}}{\nu_R} = \frac{N_S - N_{S0}}{\nu_S}, \quad (2.2)$$

где $(N_{A0} - N_A)$, $(N_{B0} - N_B)$ — количества превратившихся веществ А и В; $(N_R - N_{R0})$, $(N_S - N_{S0})$ — количества образовавшихся продуктов R и S.

Уравнение (2.1) удобно представить в форме алгебраического уравнения

$$\sum v_i A_i = 0, \quad (2.3)$$

где v_i — стехиометрические коэффициенты, причем $v_i < 0$ для исходных веществ и $v_i > 0$ для продуктов; A_i — обозначения веществ, вступивших или образовавшихся в реакции.

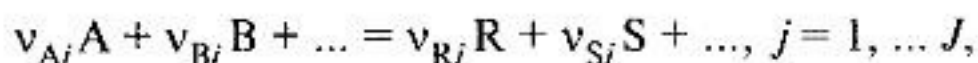
Тогда

$$\frac{N_i - N_{i0}}{v_i} = \text{const}, \quad (2.4)$$

где N_i и N_{i0} — количество i -го вещества соответственно после и до превращения.

Если превращение описывается одним стехиометрическим уравнением, такую реакцию в химической технологии называют *простой*.

Если превращение описывается несколькими стехиометрическими уравнениями и происходит образование целевого и побочных продуктов, такая реакция называется *сложной*. Сложная реакция состоит из нескольких частных реакций, описываемых стехиометрическими уравнениями следующего вида:



или

$$\sum v_{ij} A_i = 0, \quad (2.5)$$

где индекс j относится к j -й частной реакции.

В уравнении (2.5) стехиометрический коэффициент v_{ij} может быть равен нулю, если это вещество не участвует в данной реакции.

На основании стехиометрической количественной связи между реагентами можно рассчитать состав реакционной смеси в химическом превращении. Таким образом, стехиометрические уравнения служат основой для составления материального баланса, а на этой основе — расчета теплового баланса и основных технологических показателей.

Для расчета материального баланса необходимо использовать только *стехиометрические независимые* уравнения, т. е. такую систему уравнений, в которой ни одно из них не может быть получено линейной комбинацией других.

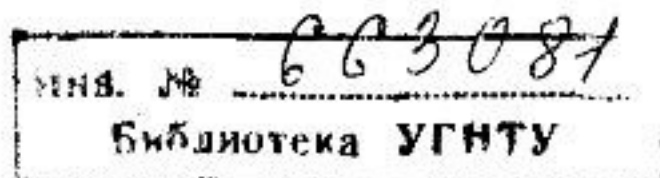
Базисная система стехиометрических уравнений, однозначно и полно описывающая процесс, должна содержать стехиометрически независимые уравнения, число которых:

для окислительно-восстановительных реакций

$$Y = B - \Xi;$$

для обменных реакций

$$Y = B - \Xi + 1,$$



где Y — число уравнений в базисной системе; B — число веществ (участников химического превращения); Z — число химических элементов, из которых состоят вещества.

Поскольку число уравнений Y меньше числа веществ B , то связь между количествами всех веществ определяется через степень превращения одного из исходных веществ — *ключевого компонента*, который находится в недостатке. Тогда можно ввести понятие степени превращения x_j этого компонента.

Степень превращения вещества — отношение количества превращенного вещества к его первоначальному количеству:

$$x_A = (N_{A0} - N_A)/N_{A0}. \quad (2.6)$$

Используя определение степени превращения (2.6) и соотношение (2.4) между количествами превращенных компонентов, получим уравнения для расчета количества любого вещества в молях в реакционной смеси при протекании простой реакции:

$$N_i = N_{i0} - v_i/(v_A N_{A0} x_A).$$

Концентрация вещества C_i , молярные доли,

$$C_i = N_i/\sum N_i \quad (2.7)$$

где $\sum N_i$ — суммарное количество всех веществ, включая инерты (не участвующие в реакции).

Для простой газовой реакции

$$\sum N_i = \sum N_{i0} - \Delta v/(v_A N_{A0} x_A);$$

$$C_i = \frac{C_{i0} + \frac{v_i}{v_A} C_{A0} x_A}{1 + \frac{\Delta v}{v_A} C_{A0} x_A}, \quad (2.8)$$

где $\Delta v = \sum v_i = v_R + v_S - v_A - v_B$ — изменение количества веществ в реакции.

Степень превращения из уравнения (2.8)

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}(1 + \frac{\Delta v}{v_A} C_A)}. \quad (2.8a)$$

Если реакция протекает без изменения объема реакционной смеси или не происходит изменения общего количества реагирующих ве-

ществ, то степень превращения можно выразить через концентрации:

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}.$$

Откуда

$$C_A = C_{A0}(1 - x_A);$$

$$C_i = C_{i0} - \frac{v_i}{v_A} C_{A0} x_A, \quad (2.9)$$

где C_{A0} , C_A — соответственно начальная и текущая концентрации вещества А; C_{i0} , C_i — соответственно начальная и текущая концентрации i -го вещества.

Стехиометрическое балансовое соотношение (2.2) можно записать так:

$$\frac{N_{A0} x_A}{v_A} = \frac{N_{B0} x_B}{v_B} = \dots \quad (2.9a)$$

Для количественной характеристики реакционной смеси используют различные способы выражения концентраций (табл. 2.1).

Таблица 2.1. Способы выражения концентраций

	N	C_i	n_i	C	γ_i	g_i	γ	P_i
N	1	$C_i V$	$C_i n_i V$	$C_i n_i V$	$\gamma_i V / M_i$	$\gamma g_i V / M_i$	$\gamma g_i V / M_i$	$P_i V / (RT)$
C_i	N / V	1	$C_i n_i$	$C_i n_i$	γ_i / M_i	$\gamma g_i / M_i$	$\gamma g_i / M_i$	$P_i / (RT)$
n_i	N_i / N	C_i / C	1	C_i / C	γ_i / M_i $\Sigma \gamma_i / M_i$	γ_i / M_i $\Sigma g_i / M_i$	—	P_i / P
$N_i / (n_i V)$	ΣC_i	—	1	$\Sigma \gamma_i / M_i$	$\gamma / \Sigma g_i / M_i$	$\gamma / \Sigma g_i / M_i$	$P_i / n_i (RT)$	
$M_i N_i / V$	$M_i C_i$	$M_i C_i$	$M_i C_i n_i$	1	γg_i	γg_i	$P_i M_i / (RT)$	
g_i	$M_i N_i$ γV	$M_i C_i$ $\Sigma M_i C_i$	$M_i n_i$ $\Sigma M_i n_i$	—	γ_i / γ	1	γ_i / γ	$\frac{P_i M_i}{\gamma RT}$
γ	$M_i N_i$ $g_i V$	$\Sigma M_i C_i$	$C \Sigma M_i n_i$	$C \Sigma M_i n_i$	$\Sigma \gamma_i$	—	1	$\frac{P_i M_i}{g_i RT}$
P_i	$N_i P / N$	$C_i RT$	$n_i P$	$C n_i RT$	$\frac{\gamma_i RT}{M_i}$	$\frac{\gamma g_i RT}{M_i}$	$\frac{\gamma g_i RT}{M_i}$	1

В этой таблице: N_i — количество i -го компонента смеси; n_i — молярная доля i -го компонента; M_i — молярная масса i -го компонента; g_i — массовая доля i -го компонента; γ_i — массовая концентрация (плотность) i -го компонента, кг/м^3 ; $\gamma = \sum \gamma_i$ — плотность реакционной смеси, кг/м^3 ; C_i — молярная концентрация i -го компонента, моль/м^3 ; $C = \sum C_i$ — общая молярная концентрация, моль/м^3 ; P_i — парциальное давление; V — объем реакционной смеси, м^3 .

Приведем пример использования таблицы. Дано P_i . Определить g_i .

Решение. Данное P_i находим в верхней строке табл. 2.2. Коэффициент пересчета находится на пересечении вертикали под P_i и горизонтали напротив g_i . Ответ: $g_i = P_i M_i / (\gamma RT)$.

Сложную реакцию целесообразно представить такой системой стехиометрически независимых уравнений, чтобы в левой части каждого из них стояло одно и то же ключевое вещество. Это можно сделать линейными преобразованиями стехиометрических уравнений. Например, при паровой конверсии метана протекают две реакции:



Базисная система включает в себя два стехиометрических уравнения: $Y = B - \Xi = 5 - 3 = 2$. Ключевым компонентом является CH_4 , входящий только в первое стехиометрическое уравнение. Для балансовых расчетов удобней использовать такие два уравнения: первое — из представленной системы, и второе — сложением уравнений системы



Для каждого стехиометрического уравнения вводится степень превращения ключевого компонента как в j -й частной реакции x_{Aj} . Количество i -го вещества в реакционной смеси N_i при протекании сложной реакции рассчитывается по уравнению

$$N_i = N_{i0} + \sum (v_{ij}/v_{Aj}) N_{A0} x_{Aj}$$

Далее можно рассчитать концентрации, используя уравнение (2.7).

Другими показателями химического процесса являются выход продукта и интегральная селективность.

Выход продукта — это относительное количество исходного вещества, например А, превратившегося в этот продукт.

Для продукта R

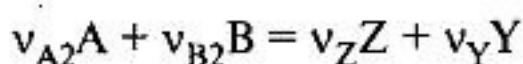
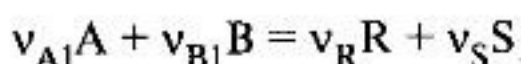
$$E_R = (v_A/v_R) (N_R - N_{R0})/N_{A0}.$$

Для простой реакции $E_R = x_A$.

Для сложной реакции, когда возможно несколько направлений превращения исходного вещества, $E_R \neq x_A$, и для характеристики целевой реакции вводится понятие селективности.

Интегральная селективность по продукту — это отношение количества исходного вещества, превращенного в этот продукт, ко всему количеству превращенного реагента.

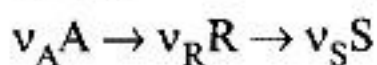
Так, для двух параллельных реакций:



интегральная селективность по продукту R (при $N_{R0} = 0$)

$$S_R = (v_{A1}/v_R) N_R / (N_{A0} - N_A).$$

Для двух последовательных реакций



интегральная селективность по продукту R (при $N_{R0} = 0$)

$$S_R = (v_A/v_R) (N_R) / (N_{A0} - N_A).$$

Уравнение, связывающее степень превращения исходного вещества, выход продукта и его интегральную селективность, имеет вид

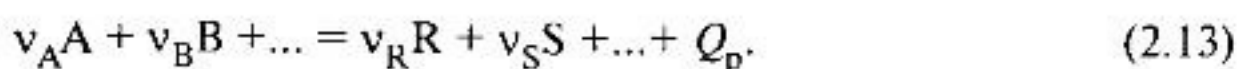
$$E_R = S_R x_A.$$

Стехиометрические расчеты отражают изменение состава материальных потоков, которые происходят в реагирующей системе, и поэтому являются основой для составления материального и теплового балансов.

При химическом превращении изменяется энтальпия реагирующей системы:

$$v_A A + v_B B + \dots = v_R R + v_S S + \dots - \Delta H. \quad (2.12)$$

Уравнение (2.12) называют также *термохимическим уравнением*, которое показывает не только соотношение количеств веществ, вступивших во взаимодействие, но и количество выделившейся (или поглощенной) при этом теплоты. Если энтальпия уменьшается, то теплота выделяется. В технике часто используют понятие «теплота реакции» Q_p , причем $Q_p = -\Delta H$, так что



Если $Q_p > 0$ ($\Delta H < 0$) – реакция экзотермическая, $Q_p < 0$ ($\Delta H > 0$) – реакция эндотермическая. В справочниках тепловой эффект может быть представлен в двух видах:

- общим количеством теплоты, которое показывает, сколько теплоты выделится (поглотится), когда среагируют ν_A молей вещества А (или ν_B молей вещества В, или образуется ν_R молей вещества R) согласно уравнению (2.13);
- количеством теплоты, выделившейся при превращении 1 моль вещества А (кДж/моль А). Обозначим его Q_{pA} . Очевидно, $Q_p = \nu_A Q_{pA}$.

Количество выделившейся теплоты Q_p определяется количеством превращенного вещества ΔN_A :

$$Q_p = Q_{pA} \Delta N_A$$

или

$$Q_p = Q_{pA} N_{A0} x_A.$$

При протекании сложной реакции надо суммировать выделившуюся теплоту всех частных реакций:

$$Q_p = \sum Q_{pA_j} N_{A0} x_{A_j}.$$

Изменение температуры ΔT реагирующей смеси определяется из уравнения $Q_p = V c_p \Delta T$.

2.1.2. Примеры расчета

Пример 2.1-1. Анализ показал, что апатито-нефелиновая руда содержит 21,35% массовых долей P_2O_5 и 7,56% массовых долей Al_2O_3 . Рассчитать отдельно содержание в руде апатита $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 2CaF_2$ и нефелина $Na_2O \cdot K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, если P_2O_5 связан в форме апатита, а Al_2O_3 – в форме нефелина. Молекулярные массы: $M_{ап} = 1197$, $M_{неф} = 498$, $M_{P_2O_5} = 142$, $M_{Al_2O_3} = 102$.

Решение. Подобные задачи часто встречаются при расчете материальных балансов производственных процессов, когда при известной химической формуле соединения сложного химического состава в качестве исходного данного дается содержание полезного компонента в перерабатываемом сырье.

В соответствии с химической формулой на 1 моль апатита приходится 6 моль P_2O_5 . Поэтому 21,35%-ному содержанию P_2O_5 будет со-

ответствовать $21,35 M_{\text{ап}} / (6 M_{\text{P}_2\text{O}_5}) = 30\%$ -ное содержание апатита в руде. Аналогично найдем содержание в руде нефелина: $7,56 M_{\text{неф}} / M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 36,9\%$.

Пример 2.1-2. Какое количество растворов серной кислоты с концентрациями 92% массовых долей и 48% массовых долей по H_2SO_4 нужно смешать, чтобы получить 1000 кг 83%-ной H_2SO_4 ?

Решение. Целесообразно составить балансы по всей массе веществ и компоненту (воде, серному ангидриду или моногидрату H_2SO_4). Баланс по всей массе веществ: $G_{92} + G_{48} = G_{83}$. Баланс по компоненту (моногидрату H_2SO_4): $G_{92} \cdot 0,92 + G_{48} \cdot 0,48 = G_{83} \cdot 0,83$.

Индекс при G указывает концентрацию кислоты. После подстановки в эти уравнения исходных данных получим: $G_{92} = 795,5$ кг и $G_{48} = 204,5$ кг.

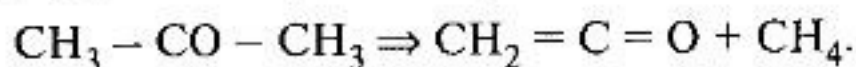
Пример 2.1-3. Определить степень превращения x_B и состав реакционной смеси для реакции $A + 2B = 2R + S$, если $x_A = 0,6$, $C_{A0} = 1$ моль/ м^3 , $C_{B0} = 1,5$ кмоль/ м^3 .

Решение. Степень превращения компонента В найдем из формулы (2.9а):

$$x_B = \frac{1}{1,51} \frac{2}{1} 0,6 = 0,8.$$

Состав реакционной смеси: $C_A = C_{A0}(1 - x_A) = 0,4$ кмоль/ м^3 , $C_B = C_{B0}(1 - x_B) = 0,3$ кмоль/ м^3 , $C_R = 2C_{A0} x_A = 1,2$ кмоль/ м^3 , $C_S = C_{A0} x_A = 0,6$ кмоль/ м^3 .

Пример 2.1-4. Кетен получают пиролизом ацетона согласно реакции



Рассчитать концентрацию кетена и степень превращения ацетона, если в конце процесса его содержание в реакционной смеси составляет 0,05 молярной доли.

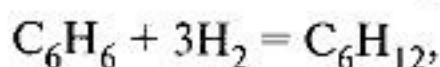
Решение. Реакция является газофазной, протекает с изменением количества вещества, поэтому для получения корректного результата следует воспользоваться соответствующими формулами. В соответствии с формулой (2.8а)

$$x_{\text{ац}} = \frac{C_{\text{ац}0} - C_{\text{ац}}}{C_{\text{ац}0} \left(1 + \frac{\Delta v}{v_{\text{ац}}} C_{\text{ац}} \right)} = 0,905.$$

Здесь $C_{\text{ац0}} = 1$ молярная доля, $C_{\text{ац}} = 0,05$ молярной доли, $\Delta v = 1$.
Из формулы (2.8):

$$C_{\text{кст}} = \frac{C_{\text{ац0}} x_{\text{а}}}{1 + \frac{\Delta v}{v_{\text{ац}}} C_{\text{ац0}} x_{\text{ац}}} = 0,475 \text{ молярной доли.}$$

Пример 2.1-5. Для реакции гидрирования бензола



проводимой при мольном соотношении реагентов $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6 = 10:1$, степень превращения бензола $x_{\text{бенз}} = 0,95$. Рассчитать мольный состав смеси, если исходное количество бензола $N_{0 \text{ бенз}} = 10$ моль.

Решение. Содержание непрореагировавшего бензола в смеси

$$N_{\text{бенз}} = N_{0 \text{ бенз}} (1 - x_{\text{бенз}}) = 0,5 \text{ моль.}$$

Степень превращения водорода

$$x_{\text{H}_2} = (3/1)(1/10)0,95 = 0,285;$$

Исходное количество водорода

$$N_{\text{H}_2,0} = 10 N_{\text{бенз}0} = 100 \text{ моль.}$$

Содержание непрореагировавшего водорода в равновесной смеси

$$N_{\text{H}_2} = N_{\text{H}_2,0} (1 - x_{\text{H}_2}) = 71,5 \text{ моль.}$$

Содержание циклогексана

$$N_{\text{цг}} = N_{0 \text{ бенз}} x_{\text{бенз}} = 9,5 \text{ моль.}$$

Пример 2.1-6. Для параллельных реакций $2\text{A} \rightarrow \text{R}$ и $\text{A} \rightarrow 4\text{S}$, протекающих при постоянном объеме, определить степень превращения реагента А, выход и селективность по целевому продукту R, если по окончании реакции концентрации веществ, кмоль/м³: $C_{\text{A}} = 2$, $C_{\text{R}} = 3$, $C_{\text{S}} = 4$.

Решение. Для расчета показателей процесса необходимо рассчитать начальную концентрацию реагента А. Учитывая стехиометрию реакций, из балансового уравнения найдем, что на образование 3 кмоль продукта R требуется 6 кмоль вещества А, на образование 4 кмоль S — 0,25 кмоль вещества А. Таким образом, начальная концентрация

$$C_{\text{A0}} = 6 + 0,25 + 2 = 8,25 \text{ кмоль/м}^3,$$

степень превращения

$$x_{\text{A}} = (C_{\text{A0}} - C_{\text{A}})/C_{\text{A0}} = 0,76;$$

выход продукта

$$E_R = v_A C_R / (v_R C_{A0}) = 0,73;$$

селективность

$$S_R = v_A C_R / [v_R (C_{A0} - C_A)] = 0,96.$$

2.1.3. Задачи

2.1-1. Аккумуляторную кислоту (концентрация H_2SO_4 92,5%) нужно разбавить водой до содержания в ней 38% H_2SO_4 . Сколько нужно взять воды для получения 180 кг разбавленной кислоты?

2.1-2. Сколько нужно взять купоросного масла (96% H_2SO_4) и серной кислоты с концентрацией H_2SO_4 64%, чтобы получить 2800 кг 83%-ной H_2SO_4 ?

2.1-3. Сколько нужно взять растворов поваренной соли с концентрациями 310 и 230 г/л, чтобы получить 250 л раствора с концентрацией 280 г/л?

2.1-4. Азотную кислоту концентрацией 58% нужно разбавить водой до концентрации 46%. Сколько нужно взять воды, чтобы получить 2000 кг разбавленной кислоты?

2.1-5. Влажность 150 кг каменного угля при хранении на складе изменилась: а) с 8,4 до 3,9%; б) с 0,2 до 4%. Как изменилась масса угля?

2.1-6. Влажность 200 кг серного колчедана при хранении на воздухе изменилась с 3 до 6% массовых долей. Как при этом изменилась масса колчедана?

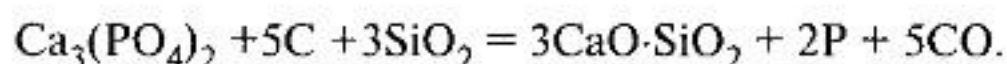
2.1-7. Влажность 300 кг извести при хранении на воздухе изменилась с 2 до 5% массовых долей. Как при этом изменилась масса извести?

2.1-8. Определить расход бурого угля (70% массовых долей С), водяного пара и воздуха для получения 1000 м³ генераторного газа, содержащего в объемных долях, %: CO — 40, H₂ — 18, N₂ — 42. Процесс газификации твердого топлива содержит две основные реакции: $C + H_2O = CO + H_2$ и $2C + O_2 = 2CO$.

2.1-9. Определить расходные коэффициенты в производстве технического карбида кальция, содержащего, массовые доли, %: CaC₂ — 85,

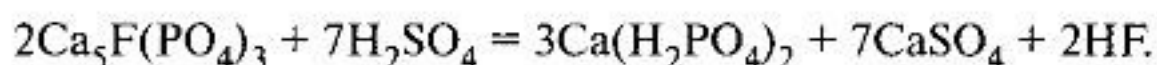
CaO — 5, C — 3, примеси — остальное. Известь содержит 96,5% CaO, примеси — остальное. Содержание, массовые доли, % в коксе: золы — 4, летучих — 4, влаги — 3, остальное — углерод. Расчет вести на 1 т продукта. Реакция: $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$.

2.1-10. Рассчитать расходные коэффициенты при производстве 1 т фосфора разложением фосфоритного концентрата. Процесс описывается уравнением



Концентрат содержит 25% массовых долей P_2O_5 , кокс — 94,5% массовых долей углерода, степень восстановления фосфора равна 0,85.

2.1-11. Рассчитать необходимый объем 68%-ной H_2SO_4 для разложения 100 г апатитового концентрата, содержащего 39% P_2O_5 . Плотность H_2SO_4 (68%) составляет 1,5874 г/см³. Реакция разложения



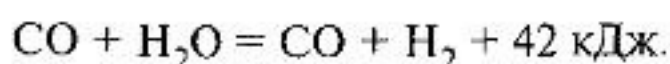
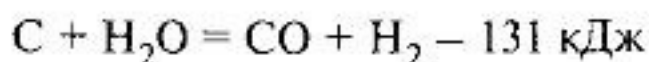
2.1-12. Рассчитать состав шихты в производстве глинозема из боксита, соды и известняка методом спекания. Исходный боксит содержит, массовые доли, %: Al_2O_3 — 50; SiO_2 — 10; Fe_2O_3 — 20. Мольное отношение компонентов (модуль) в спеке: $M_1 = \text{Na}_2\text{O}/(\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 1$; $M_2 = \text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2$. Известняк содержит 90% массовых долей CaCO_3 , техническая сода — 96% массовых долей Na_2CO_3 . Расчет вести на 1000 кг боксита.

2.1-13. Определить расходный коэффициент по техническому карбиду кальция в производстве ацетилена. В техническом продукте содержится 83% CaC_2 , а степень превращения CaC_2 в производстве равна 0,88.

2.1-14. Определить расход бурого угля (70% массовых долей углерода), водяного пара и воздуха для получения 1000 м³ генераторного газа состава, объемные доли, %: CO — 40, H_2 — 18 и N_2 — 42. Процесс газификации протекает по реакциям:

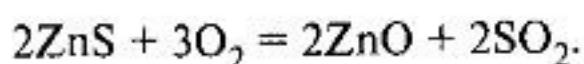


2.1-15. Составить материальный баланс процесса газификации 1 т кокса, идущей по реакциям:



В коксе содержится 3% массовых долей зольных примесей, массовое соотношение пар/кокс = 1,5, степень превращения углерода в коксе — 0,98, выход оксида углерода — 0,90. Найти также общее количество подведенной теплоты.

2.1-16. Составить материальный баланс и рассчитать выход SO_2 при обжиге 1000 кг руды, содержащей 22% массовых долей серы в виде сульфида цинка (остальное — несгораемые примеси) и при подаче полуторакратного избытка воздуха по отношению к стехиометрии. Реакция обжига



В огарке содержится 0,5% массовых долей серы.

2.1-17. При обжиге известняка образуется твердый продукт следующего состава:

	CaO	CO ₂	Балласт
Вариант 1	92	2,4	остальное
Вариант 2	94	1,2	остальное

В исходном сырье содержится CaCO_3 , массовые доли, %: вариант 1—91; вариант 2—89.

Определить расход известняка на 1 т целевого продукта в виде CaO и степень превращения CaCO_3 .

2.1-18. Обжиговый газ, состоящий из 8% объемных долей SO_2 и 12% объемных долей O_2 , остальное азот, подвергнут окислению на катализаторе. Степень окисления SO_2 — 88%. Рассчитать состав газа после окисления в процентах.

2.1-19. Воздух, подводимый к доменной печи, содержит, объемные доли, %: O_2 — 21,1; N_2 — 77,2; водяных паров — 1,6. Сколько потребуется добавить к воздуху кислорода, чтобы его концентрация стала равной 25% объемных долей?

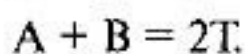
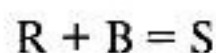
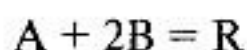
2.1-20. Газовая смесь содержит в молярных долях, % (массовых долях, %): H_2 — 27,3 (44,9); O_2 — 49,9 (25,4); CO_2 — 5,3 (21,9); N_2 — 17,5 (7,8). Количество смеси — 350 кмоль (2750 кг). Рассчитать конечный состав смеси в массовых долях, % (объемных долях, %), если удалено 320 кг (146 м³) CO_2 , 2900 м³ (280 м³) O_2 и добавлено 37 кг (25 кмоль) метана.

2.1-21. Рассчитать конечный состав газовой смеси, если ее исходный состав в массовых долях, % (объемных долях, %): CH_4 — 16,5 (20,7); C_2H_6 — 9,7 (22,9); O_2 — 44,9 (18,6); N_2 — 28,9 (37,8). Количество смеси — 1000 кг (1000 м³). Каков конечный состав смеси в объемных долях, % (массовых долях, %), если удалено: CH_4 — 105 кг (150 м³); O_2 — 300 м³ (150 кг); добавлено водяного пара — 200 м³ (100 кг)?

2.1-22. Определить соотношение между H_2 и N_2 в азотоводородной смеси на входе в реактор синтеза аммиака, если в газе на выходе из него содержится, объемные доли, %: NH_3 — 17, N_2 — 11, H_2 — 72.

2.1-23. Определить производительность колонны синтеза аммиака объемом 4 м³, если нагрузка по газу на единицу объема реактора составляет 3000 м³/ч. Равновесная степень превращения реагентов, взятых в стехиометрическом соотношении, составляет 0,26, а выход аммиака — 0,78.

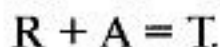
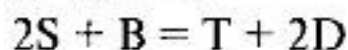
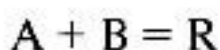
2.1-24. В реакторе протекают реакции:



Начальные концентрации, кмоль/м³: $C_{\text{A}0} = 2$; $C_{\text{B}0} = 2,3$, $C_{\text{R}0} = C_{\text{S}0} = C_{\text{T}0} = 0$. Объемный расход смеси $5 \cdot 10^{-2}$ м³/с. Выходные концентрации, кмоль/м³: $C_{\text{R}} = 0,2$, $C_{\text{S}} = 0,4$, $C_{\text{A}} = 1,4$.

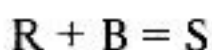
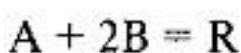
Определить степени превращения вещества В по реакциям; производительность по продукту R.

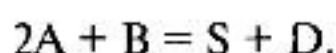
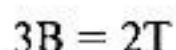
2.1-25. В реакторе протекают реакции



Определить производительность реактора по веществам R и S при следующих условиях: $C_{\text{A}0} = 2$; $C_{\text{B}0} = 1,7$; $C_{\text{A}} = 0,1$; $C_{\text{B}} = 0,5$; $C_{\text{T}} = 0,15$; $C_{\text{D}} = 0,05$ кмоль/м³; объемный расход реакционной смеси $1 \cdot 10^{-2}$ м³/с; $C_{\text{R}0} = C_{\text{S}0} = C_{\text{T}0} = C_{\text{D}0} = 0$ кмоль/м³.

2.1-26. В реакторе идеального смешения протекают реакции:

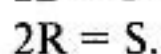
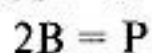
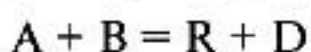




Концентрации, кмоль/м³: $C_{R0} = C_{S0} = C_{T0} = C_{D0} = 0$; $C_{A0} = 1$; $C_A = 0,44$; $C_R = 0,05$; $C_S = 0,33$; $C_T = 0,14$. Скорость подачи исходных веществ $5 \cdot 10^{-3}$ м³/ч.

Определить производительность по исходному веществу В и продукту D.

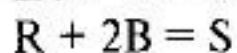
2.1-27. В реакторе в адиабатических условиях протекают реакции:



Начальные концентрации, кмоль/м³: $C_{A0} = 0,1$, $C_{B0} = 0,3$, $C_{R0} = C_{D0} = C_{P0} = C_{S0} = 0$. Выходные концентрации, кмоль/м³: $C_P = 0,028$, $C_S = 0,012$, $C_D = 0,034$. Тепловые эффекты реакций, кДж/кмоль: $Q_{p1} = 1,1 \cdot 10^5$, $Q_{p2} = 8,8 \cdot 10^4$ и $Q_{p3} = 4,7 \cdot 10^4$. Плотность реакционной смеси 860 кг/м³, ее удельная теплоемкость $2,85 \cdot 10^3$ Дж/(кг·град). Объемный расход смеси $2,6 \cdot 10^{-2}$ м³/с.

Определить производительность реактора по продукту R и температуру на выходе реактора, если начальная температура 12 °C.

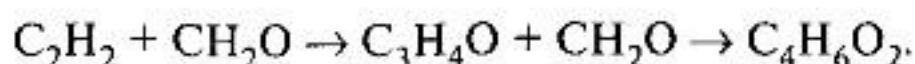
2.1-28. В реакторе в адиабатических условиях протекают реакции:



Начальные концентрации, кмоль/м³: $C_{A0} = 0,3$, $C_{B0} = 0,2$, $C_{R0} = C_{S0} = C_{T0} = 0$. Выходные концентрации, кмоль/м³: $C_B = 0,016$, $C_S = 0,011$, $C_T = 0,03$. Тепловые эффекты реакций, кДж/кмоль: $Q_{p1} = 1,2 \cdot 10^5$; $Q_{p2} = 6,8 \cdot 10^4$; $Q_{p3} = 4,7 \cdot 10^4$. Плотность реакционной смеси 850 кг/м³, $c_p = 2,4 \cdot 10^3$ Дж/(кг·град), $V_0 = 3,4 \cdot 10^{-2}$ м³/с.

Определить производительность реактора по продукту R и температуру на выходе, если $T_{вх} = 298$ K.

2.1-29. Взаимодействие ацетилен с формальдегидом дает промежуточный продукт — пропаргиловый спирт, а затем бутиндиол-1,4 по схеме



Степень превращения по ацетилену составляет 0,98, селективность по пропаргиловому спирту — 0,66.

Рассчитать необходимое количество ацетилена и формальдегида для получения 350 кг пропаргилового спирта в час.

2.1-30. Протекает обратимая реакция $A + 2B \rightleftharpoons 2R + S$. Начальные количества веществ, кмоль: $N_{A0} = 10$, $N_{B0} = 25$, $N_R = 12$. В равновесной смеси $N_A = 2,5$ кмоль.

Определить выход продукта R по компоненту A.

2.1-31. Для реакции $A + 2B = 2R$, протекающей в жидкой фазе, определить степень превращения x_B и состав реакционной смеси (C_A , C_B , C_R) при $x_A = 0,45$ и: 1) $C_{A0} = 1$, $C_{B0} = 2$; 2) $C_{A0} = 1$, $C_{B0} = 1$ кмоль/м³.

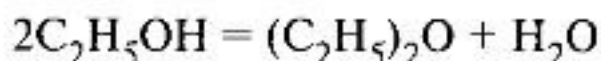
2.1-32. Определить состав реакционной смеси в конце процесса для реакции $A + 3B = 2R$, протекающей в жидкой фазе, если: 1) $x_A = 0,2$; 2) $x_B = 0,2$; 3) $C_{B0} = 5$ кмоль/м³.

2.1-33. Протекает реакция $A = 3R$. Определить состав реакционной смеси на выходе из реактора, если $C_{A0} = 1$ кмоль/м³, $x_A = 0,5$. Принять, что объем реакционной смеси не меняется.

2.1-34. В газовой фазе протекает реакция $A + B = 3R$. Определить состав реакционной смеси в молярных долях, если $N_{A0} = N_{B0} = 1$ кмоль, $x_A = 0,9$.

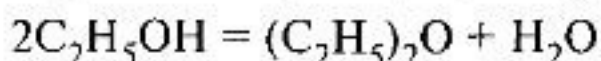
2.1-35. Дана реакция $2A + 3B = R$. С целью более полного использования вещества A в реактор подается избыток вещества B, в 2 раза большей, чем требуется по стехиометрии. Определить x_B , если $x_A = 0,9$.

2.1-36. При дегидратации этилового спирта



степень его превращения составила 0,8. Найти состав полученной смеси и выход продукта, если исходное количество спирта 18 моль.

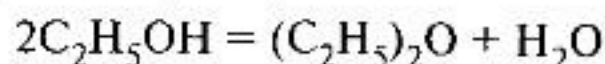
2.1-37. Для проведения реакции дегидратации этилового спирта



взято исходное количество спирта, равное 24 моль, получено 8 моль эфира.

Рассчитать состав полученной реакционной смеси, степень превращения реагента и выход продукта.

2.1-38. При дегидратации этилового спирта



его степень превращения составила 0,6. Найти состав полученной реакционной смеси и выход продукта, если исходное количество спирта 18 моль.

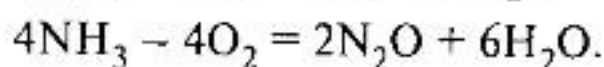
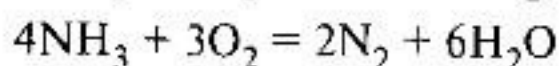
2.1-39. Протекают две параллельные реакции $2\text{A} = \text{R}$ и $\text{A} = 3\text{S}$. Определить выход продукта R, степень превращения реагента A и селективность по продукту R, если на выходе из реактора известны количества веществ: $N_{\text{A}} = 2$ моль, $N_{\text{R}} = N_{\text{S}} = 3$ моль.

2.1-40. Протекают последовательные реакции $\text{A} = 2\text{R}$ и $\text{R} = \text{S}$. Определить степень превращения, выход и селективность по продукту R, если известен конечный состав реакционной смеси, кмоль/м³: $C_{\text{A}} = 1$, $C_{\text{R}} = 2$, $C_{\text{S}} = 2$.

2.1-41. Определить выход продукта R и степень превращения реагента A, если обратимая реакция $\text{A} \rightleftharpoons 2\text{R}$ протекает до равновесия, когда $x_{\text{A}} = 0,75 x_{\text{A, равн}}$, а соотношение концентраций продукта и реагента $C_{\text{R}}:C_{\text{A}} = 1$.

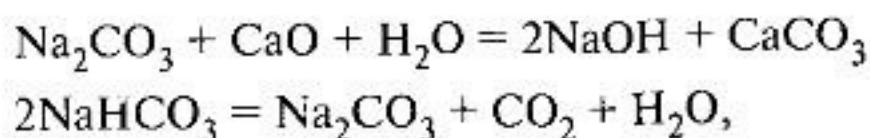
2.1-42. Протекают две параллельные реакции $2\text{A} = \text{R}$ и $\text{A} = 3\text{S}$. Определить выход продукта R, степень превращения реагента A и полную селективность, если на выходе из реактора концентрации, кмоль/м³: $C_{\text{A}} = 2$, $C_{\text{R}} = 3$, $C_{\text{S}} = 3,5$.

2.1-43. Окисление аммиака воздухом до образования оксида азота как целевого продукта протекает по следующим реакциям:



Селективность по NO равна 0,92, степень окисления аммиака 0,98. Определить, сколько дополнительно образуется азота, если на процесс поступает аммиачно-воздушная смесь в количестве 1000 м³ при концентрации аммиака 9% объемных долей.

2.1-44. Определить степень превращения соды и выход продукта при получении известковым способом 10 т 40%-ного раствора NaOH:

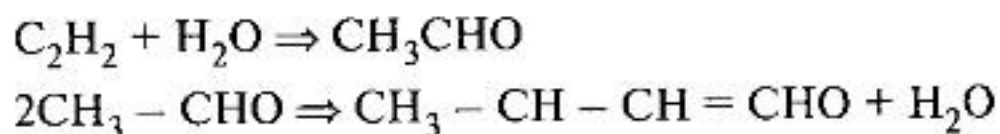


если для производства взято 5,75 т содового сырья, содержащего 95% Na_2CO_3 и 5% NaHCO_3 .

2.1-45. Для параллельной жидкофазной реакции первого порядка определить интегральную селективность и выходы по продуктам R и S, если начальная концентрация реагента A равна $1,42 \text{ кмоль/м}^3$, общая степень превращения — 0,89, а концентрация продукта R — $0,438 \text{ кмоль/м}^3$.

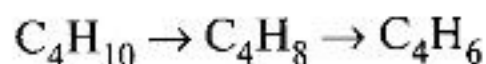
2.1-46. Для последовательной реакции $A \rightarrow R \rightarrow S$ определить интегральную селективность по продукту R, выход этого продукта и общую степень превращения реагента A, если после окончания реакции в смеси концентрации веществ составили, кмоль/м^3 : $C_A = 0,2$, $C_R = 0,56$, $C_S = 0,24$.

2.1-47. При проведении двух последовательных реакций первого порядка гидратации ацетилена и дегидратации ацетальдегида



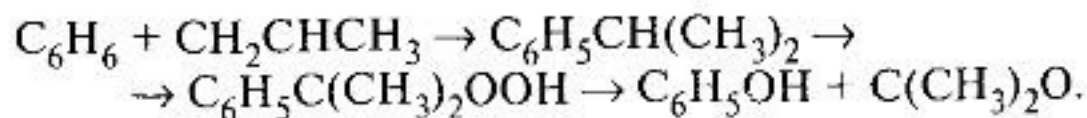
из 1 моль ацетилена и 10 моль водяного пара получено 0,4 моль ацетальдегида и 0,025 моль кротонового альдегида. Рассчитать общую и частные степени превращения ацетилена (по обеим реакциям), состав полученной реакционной смеси, интегральную селективность по ацетальдегиду и выход ацетальдегида.

2.1-48. При проведении последовательной реакции дегидрирования



частные степени превращения бутана в бутилен и бутadiен составляют соответственно 0,38 и 0,04. Рассчитать состав полученной реакционной смеси, общую степень превращения бутана, интегральную селективность и выход по бутилену, если исходное количество бутана 21 моль.

2.1-49. Получение фенола состоит из трех стадий:



Рассчитать расход бензола и пропан-пропиленовой фракции газов крекинга (30% объемных долей пропилена и 70% объемных долей пропана) для производства 1 т фенола, если выход изопропилбензола из бензола составляет 90%, фенола из изопропилбензола через стадию окисления изопропилбензола в гидропероксид – 93%.

Молекулярная масса бензола – 78, пропилена – 42, пропана – 44, фенола – 94.

2.1-50. Рассчитать расход аммиака и воздуха на 1 т моногидрата HNO_3 , если степень окисления NH_3 в NO равна 0,96, а степень абсорбции оксидов азота – 0,98. Расход воздуха учитывать только в реакциях окисления NH_3 и NO .

Брутто-реакция $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 = \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

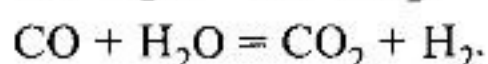
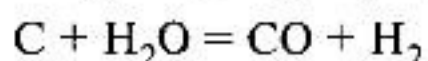
2.1-51. Рассчитать расход аммиака и воздуха на 1 т 50%-ной азотной кислоты при степени окисления аммиака в оксид азота 0,95 и степени абсорбции оксидов азота 0,96. При расчете расхода воздуха учитывать только стехиометрию реакций по схеме $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$.

2.1-52. Рассчитать количество и состав газа, получаемого при окислении 900 м³ аммиачно-воздушной смеси, содержащей 6% массовых долей аммиака в воздухе. Степень окисления аммиака равна 0,97, выход оксида азота равен 95%. Считать, что аммиак окисляется до оксида азота и азота.

2.1-53. Нагрузка на реактор синтеза аммиака составляет 2000 м³/ч азотоводородной смеси стехиометрического состава, находящейся под давлением 2,5 МПа и температуре 700 К. Газ на выходе из реактора содержит 20% объемных долей аммиака, тепловой эффект реакции – 112 кДж. Рассчитать состав газовой смеси на выходе из реактора и количество выделенной теплоты.

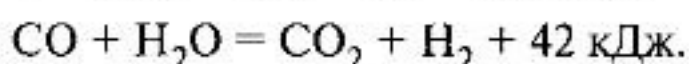
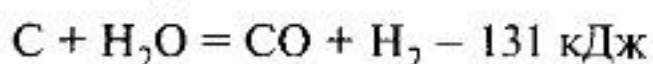
2.1-54. Определить количество аммиака, требуемое для производства 100 т/год 100%-ной азотной кислоты, и расход воздуха на окисление аммиака, если цех работает 355 дней в году, выход оксида азота 0,97, степень абсорбции оксидов азота 0,92, содержание аммиака в сухой аммиачно-воздушной смеси 9,5% объемных долей.

2.1-55. Газификация кокса, содержащего, массовые доли, %: С – 96,5; H_2O – 3,5 с водяным паром, осуществляется по реакциям:



Степень превращения углерода равна 0,93, селективность процесса по CO — 0,88. Рассчитать состав полученного газа и составить материальный баланс процесса газификации 1 т кокса указанного состава. Водяной пар поступает на процесс в двукратном избытке по отношению к стехиометрии.

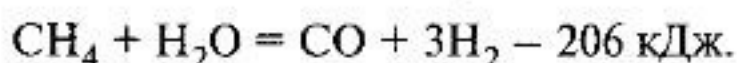
2.1-56. Составить материальный баланс процесса газификации 1 т кокса, идущей по реакциям:



В коксе содержится 4% массовых долей зольных примесей, массовое соотношение пар/кокс равно 1,8, степень превращения углерода в коксе — 0,90, выход оксида углерода — 0,85. Найти также общее количество подведенной теплоты.

2.1-57. Конверсия метана водяным паром до оксида углерода и водорода сопровождается поглощением 206 кДж теплоты на стехиометрию реакции. В реактор поступает реакционная смесь в мольном соотношении пар/метан, равном 3:1. Определить степени превращения метана и водяного пара, общее количество поглощенной теплоты при переработке $10 \text{ м}^3/\text{с}$ исходной смеси, если на выходе из реактора содержится 10% объемных долей окиси углерода.

2.1-58. Определить количество теплоты, необходимое для получения водорода каталитической конверсией метана по реакции



Степень превращения метана равна 0,92, объемное отношение $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ в исходной парогазовой смеси составляет 1 : 2,8. Температура в зоне реакции — 980°C , температура поступающих в реактор реагентов — 130°C . Потери теплоты в окружающую среду составляют 5% от поступающей. Расчет вести на 1000 м^3 полученного водорода. Молярные теплоемкости газов, кДж/(кмоль·град): CH_4 — 36,8; H_2O — 36,0; CO — 30,5; H_2 — 29,5.

2.1-59. Составить материальный баланс процесса паровой конверсии метана $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$, если степень превращения CH_4 равна 0,95, мольное отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3$. Расчет вести на 1000 м^3 исходной парогазовой смеси.

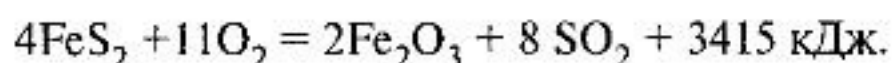
2.1-60. Определить расход воздуха для дожигания 100 м^3 отходящих газов, состоящих, объемные доли, %:

	CO	CO ₂	O ₂	N ₂	Коэффициент избытка воздуха	Степень конверсии CO
Вариант 1	5,2	11,3	1,5	остальное	1,2	0,95
Вариант 2	7,2	10,1	1,5	остальное	1,3	0,90

Рассчитать состав газовой смеси после дожигания: $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$.

2.1-61. Определить расход сухого воздуха, количество и состав обжигового газа, количество и состав огарка при обжиге 1 т/ч флотационного колчедана, содержащего 38% массовых долей серы. В колчедане выгорает 96% серы. Коэффициент избытка воздуха составляет 1,4 по отношению к стехиометрии.

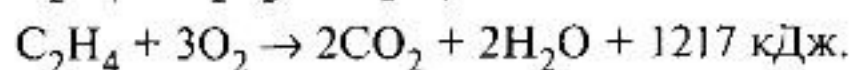
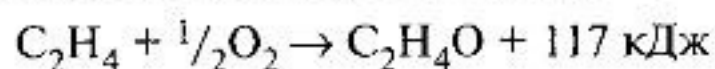
2.1-62. Рассчитать выход SO_2 и определить количество выделенной теплоты при обжиге 1000 кг серного колчедана, содержащего 41% массовых долей серы при влажности 7,4% массовых долей. В огарке содержится 0,5% массовых долей серы. Реакция:



2.1-63. Рассчитать количество теплоты, выделяемой при переработке 1000 м³ сернистого газа, состоящего из 10% объемных долей SO_2 в воздухе. Степень превращения SO_2 равна 90%. Каким будет при этом состав смеси на выходе из реактора (дать в объемных долях, %)? Реакция: $\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{SO}_3 + 92000 \text{ Дж.}$

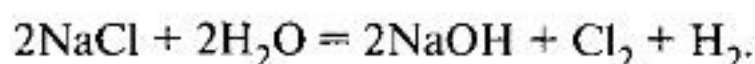
Составить материальный баланс реактора окисления SO_2 в SO_3 при переработке 10 000 м³/ч сернистого газа, содержащего 10% объемных долей SO_2 в воздухе.

2.1-64. Оксид этилена получают окислением этилена по реакциям:



Рассчитать объемный расход исходной смеси (8% объемных долей этилена, 19,32% объемных долей кислорода, остальное — азот) для получения 250 м³/ч оксида этилена, если селективность по нему составляет 0,65, а степень превращения этилена равна 0,98. Определить также общее количество выделившейся при этом теплоты.

2.1-65. Рассчитать материальный баланс производства хлора методом электролиза водного раствора NaCl:



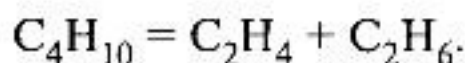
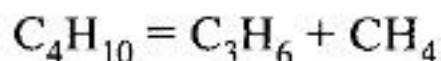
Концентрация NaCl в растворе 310 г/л. Плотность раствора при условиях электролиза 1,17 кг/л. Степень разложения NaCl 50%. Расчет вести на 1000 м³ хлора.

2.1-66. Составить материальный и тепловой балансы сжигания сероводорода для серноокислотного завода производительностью 25 т/ч моногидрата (100% H₂SO₄). Исходный газ содержит, объемные доли, %: H₂S — 91; H₂O — 6; N₂ — 3. Средняя его теплоемкость 1,68 кДж/(м³·град). На 1 м³ сероводородного газа в печь подается 23 м³ воздуха (в пересчете на сухой). Содержание влаги в воздухе — 8% объемных долей. Температура поступающего воздуха и сероводородного газа 33 °С. Производственные потери 20% массовых долей. Потери теплоты в окружающую среду 5%. Теплота сгорания H₂S — 519,3 кДж/моль, теплоемкости, кДж/(м³·град): SO₂ — 1,47; воздуха — 1,34. Определить также температуру выходящих газов.

2.1-67. Газофазная реакция $A + 3B \rightarrow 2R$ протекает при постоянном давлении. Исходные концентрации A, B и R равны соответственно 0,4; 0,5 и 0,1 молярной доли. В продуктах содержится 0,7 молярной доли продукта R. Определить концентрации других веществ и степень превращения вещества B.

2.1-68. Газофазная реакция $A + 3B \rightarrow R$ протекает при постоянном давлении. Исходные концентрации A, B и R равны соответственно 0,5; 0,3 и 0,2 молярной доли. В продуктах содержится 0,4 молярной доли продукта R. Определить концентрации других веществ и степень превращения вещества B.

2.1-69. Пиролиз бутана протекает по реакциям:



Рассчитать степень превращения бутана, если в конечной смеси его концентрация составляет 0,1 молярной доли.

2.2. ТЕРМОДИНАМИКА В РАСЧЕТАХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.2.1. Расчетные формулы

Вероятность протекания реакции определяется знаком изменения изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) ΔG при температуре T и давлении P :

при $\Delta G_{T,P} < 0$ протекание реакции возможно;

при $\Delta G_{T,P} > 0$ протекание реакции невозможно;

при $\Delta G_{T,P} = 0$ реакционная система находится в равновесии.

Величина $\Delta G_{T,P}$ связана с изменением стандартной энергии Гиббса ΔG_T^0 (при $P = 9,81 \cdot 10^4$ Па) и константой равновесия реакции K_p уравнением

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G_T^0 + RT \ln K_p. \quad (2.14)$$

Изменение стандартной энергии Гиббса ΔG_T^0 определяется через изменение стандартных величин энергии Гиббса образования веществ $(\Delta G^0)_{\text{обр}}$, имеющих в справочной литературе:

$$\Delta G_T^0 = \sum \nu_i (\Delta G^0)_{\text{обр},i} \quad (2.15)$$

Знак перед ν_i берется в соответствии с общим видом стехиометрического уравнения (2.3). При равновесии $G_{T,P} = 0$ и $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$, что дает возможность рассчитать константу равновесия реакции в зависимости от температуры:

$$K_p = \exp[-\Delta G_T^0/(RT)].$$

Учитывая, что $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$, можно получить уравнение изобары Вант-Гоффа

$$K_p = \exp[-\Delta H_T^0/(RT)] \exp(S_T^0/R),$$

где ΔH_T^0 , ΔS_T^0 — изменение соответственно энтальпии и энтропии реакции, которые рассчитываются через изменение энтальпии и энтропии образования веществ-участников реакции по формуле, аналогичной формуле (2.15).

Энергия Гиббса образования компонента $(\Delta G^0)_{\text{обр},i}$ определяется для стандартных условий каждого компонента, т. е. при $P = 9,81 \cdot 10^4$ Па. Соответственно ΔG_T^0 для реакции будет определено для смеси, в которой содержание каждого компонента отвечает стандартному условию — $P_i = 9,81 \cdot 10^4$ Па. Для смеси иного состава величины ΔG_T^0 и $\Delta G_{T,P}$ связаны соотношением

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G_T^0 - \ln \frac{P_R^{\nu_R} P_S^{\nu_S}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}}. \quad (2.16)$$

Из формул (2.14) и (2.16) для условий равновесия ($\Delta G_{T,P} = 0$) получим уравнение для расчета *равновесного состава* реакционной смеси

$$K_p = \frac{P_R^{\nu_R} P_S^{\nu_S}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}}. \quad (2.17)$$

В уравнении (2.14) и, следовательно, в (2.17) K_p — величина безразмерная, а содержание компонентов P_i определяется относительно стандартного состояния. На практике используют абсолютные (размерные) величины содержания веществ в смеси и потому применяют следующие зависимости константы равновесия от равновесных концентраций для реакции

$$K_C = \left(\frac{C_R^{\nu_R} C_S^{\nu_S}}{C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B}} \right)_{\text{равн}} \quad (2.18)$$

и равновесных парциальных давлений компонентов

$$K_p = \left(\frac{P_R^{\nu_R} P_S^{\nu_S}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}} \right)_{\text{равн}}. \quad (2.19)$$

Значения K_C и K_p имеют размерность, различаются между собой и связаны соотношением

$$K_C = K_p (RT)^{\Delta \nu},$$

где $\Delta \nu = \sum \nu_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{реак}}$.

Если в реагирующей системе какое-либо вещество находится в твердом состоянии (гетерогенные реакции «газ—твердое»), его концентрацию принимают постоянной и обычно включают в константу равновесия. Например, в реакции сажеобразования $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_{\text{тв}} + \text{H}_2\text{O}$ углерод (сажа) образуется в твердом состоянии, поэтому

$$K_p = \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}} \right)_{\text{равн}}.$$

Зависимость константы равновесия от температуры выражают в виде

$$K_p = K_{p0} \exp[-\Delta H_T^0 / (RT)] = K_{p0} \exp[Q_p / (RT)], \quad (2.20)$$

где Q_p — тепловой эффект реакции.

Расчет равновесного состава реагирующей смеси рекомендуется проводить следующим образом.

Простая реакция. Заданы: исходный состав смеси P_{i0} (или C_{i0}) и температура T . Требуется определить равновесный состав $P_{i,\text{равн}}$ ($C_{i,\text{равн}}$).

Рассчитываем значение константы равновесия по уравнению (2.20). Данные для расчета берем из справочника. Размерность K_p зависит от размерности используемых концентраций.

Выражаем концентрации всех компонентов через степень превращения ключевого вещества [см. п. 2.1, уравнения (2.8) или (2.9)].

Подставляем выражения для концентраций в формулу (2.18) или (2.19) и получаем уравнение $K_p = f(x_A)$.

Решением этого уравнения находим равновесную степень превращения $x_{A,\text{равн}}$ и затем рассчитываем равновесные концентрации всех веществ по уравнению (2.8) или (2.9).

Сложная реакция. Заданы: количество веществ в смеси B , исходный состав смеси P_{i0} (или C_{i0}) и температура T . Требуется определить равновесный состав $K_{p,\text{равн}}$ ($C_{i,\text{равн}}$).

Определяем число стехиометрически независимых уравнений U и рассчитываем для них константы равновесия K_{pj} , где j – номер уравнения.

Выражаем концентрации всех компонентов через степень превращения ключевого вещества – [см. п. 2.1, уравнения (2.8), (2.7)].

Подставляем выражения для концентраций в уравнения равновесия (2.18) для всех реакций, получаем систему уравнений $K_{pj} = f(x_{A_j})$, $j = 1, \dots, U$ и из ее решения рассчитываем $x_{A_j,\text{равн}}$ и равновесный состав смеси.

Обратим внимание на следующее. Системы стехиометрических уравнений для расчета равновесия [уравнения (2.17)] и состава смеси [уравнения (2.8)] могут не совпадать. Покажем это на примере конверсии метана. Ее представляют реакциями (2.10), для которых известны константы равновесия. Для расчета состава смеси используем более удобную систему стехиометрических уравнений (2.11). Из нее получаем зависимости концентраций всех компонентов от степеней превращения метана x_1 и x_2 по первому и второму уравнениям этой системы, как описано в п. 2.1 [формула (2.13)]. Концентрации подставляем в уравнения равновесия реакций (2.18). Рассчитав значения x_1 и x_2 в равновесной смеси, можно определить ее состав, используя опять стехиометрические уравнения (2.11).

2.2.2. Примеры расчета

Пример 2.2-1. Определить влияние избытка водяного пара в исходной смеси на равновесную степень превращения этилена в обратимой реакции синтеза этанола $C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH$. Давление

процесса $P = 3$ МПа, константа равновесия $K_p = 0,068$ МПа⁻¹, мольное соотношение $\lambda = \text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ в исходной смеси составляет 1; 4; 9.

Решение. Уравнение удобно представить в общем виде: $A + B \rightleftharpoons R$, где $A - \text{C}_2\text{H}_4$, $B - \text{H}_2\text{O}$ и $R - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Константа равновесия реакции $K_p = P_R/(P_A P_B)$ или $K_p = C_R/(C_A C_B P)$. Здесь P_R , P_A , P_B , C_R , C_A , C_B — парциальные давления и концентрации в молярных долях компонентов реакции, P — общее давление процесса. Поскольку в реакции изменяется общее количество веществ, для расчета концентраций следует использовать уравнение (2.8):

$$C_A = \frac{C_{A0}(1 - x_p)}{1 - C_{A0}x_p}; \quad C_B = \frac{C_{A0}(\lambda - x_{\text{равн}})}{1 - C_{A0}x_{\text{равн}}}; \quad C_R = \frac{C_{A0}x_p}{1 - C_{A0}x_p}.$$

Константу равновесия [см. уравнение (2.19)] выражаем через x_p :

$$K_p = \frac{x_p(1 - C_{A0}x_p)}{C_{A0}P(1 - x_p)(\lambda - x_{\text{равн}})}.$$

В этих уравнениях C_{A0} — исходная концентрация этилена, равная для вариантов расчета соответственно 0,5; 0,2 и 0,1 молярной доли. После подстановки C_{A0} и λ в эти уравнения из решения последнего (оно второго порядка относительно x_p) находим: $x_p = 0,08$ для $\lambda = 1$, $x_p = 0,17$ для $\lambda = 4$ и $x_p = 0,35$ для $\lambda = 9$.

Пример 2.2-2. Для окисления хлороводорода $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ используется смесь, содержащая в объемных долях, %: $\text{O}_2 - 32,4$; $\text{HCl} - 67,6$. Реакция протекает при $P = 0,1$ МПа. К моменту равновесия в газе содержится 31,4% объемной доли хлора. Рассчитать равновесную степень превращения кислорода, состав равновесной смеси и значение константы равновесия.

Решение. Реакция сопровождается изменением объема или количества вещества, поэтому для расчета равновесных концентраций веществ следует воспользоваться уравнением (2.8). При известной концентрации хлора $C_{\text{Cl}_2} = 0,314$ молярной доли найдем равновесную степень превращения кислорода x_p :

$$C_{\text{Cl}_2} = \frac{\frac{v_{\text{Cl}_2}}{v_{\text{O}_2}} C_{\text{O}_2,0} x_p}{1 + \frac{\Delta v}{v_{\text{O}_2}} C_{\text{O}_2,0} x_p},$$

откуда $x_p = 0,42$.

Равновесные концентрации остальных компонентов определим аналогично: $C_{O_2} = 0,22$, $C_{HCl} = 0,152$ и $C_{H_2O} = 0,314$. Константу равновесия найдем по уравнению (2.19):

$$K_p = \left(\frac{P_{Cl_2}^2 P_{H_2O}^2}{P_{HCl}^4 P_{O_2}} \right)_{\text{равн}} = 832 \text{ МПа}^{-1}.$$

2.2.3. Задачи

2.2-1. Вывести уравнение для расчета равновесной степени превращения реагента А по известной величине K_c для реакции $2A \rightleftharpoons R$.

2.2-2. Вывести уравнение для расчета равновесной степени превращения реагента А в газофазной реакции по известным значениям константы равновесия K_p и давления P в системе для реакции $A + B \rightleftharpoons R$.

2.2-3. Вывести уравнение для расчета равновесного состава компонентов реакции синтеза аммиака по известным значениям константы равновесия K_p и давления P в системе.

2.2-4. Рассчитать константу равновесия для реакции $CO_2 + C \rightleftharpoons CO$, если известно, что для углекислого газа величина $\Delta G^0 = -394572$ Дж/моль и для монооксида углерода $\Delta G^0 = -137334$ Дж/моль.

2.2-5. Найти константы равновесия при температурах 500 и 2000 К для реакции



если $\Delta G_{500}^0 = -20,2$ и $\Delta G_{2000}^0 = 25,3$ кДж/моль.

2.2-6. Рассчитать константу равновесия синтеза аммиака, если выход аммиака равен 0,15. Синтез проводится под давлением $3 \cdot 10^7$ Па. Азотоводородная смесь поступает на синтез в соотношении 1:3.

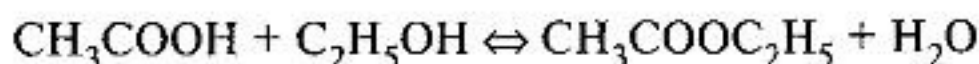
2.2-7. Рассчитать константу равновесия синтеза хлористого водорода из водорода и хлора, если равновесная степень превращения по хлору равна 0,65. Синтез проводится под давлением $3 \cdot 10^5$ Па. Реакционная смесь взята в стехиометрическом соотношении.

2.2-8. Рассчитать константу равновесия и равновесные концентрации окисления диоксида серы на ванадиевом катализаторе, если кислоро-

да в смеси находится в 2 раза больше, чем требуется по стехиометрии. Степень превращения диоксида серы равна 0,99. Процесс проводится под атмосферным давлением. Исходная концентрация SO_2 составляет 10% объемных долей.

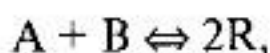
2.2-9. Рассчитать константу равновесия и равновесные концентрации реакции восстановления диоксида углерода на графите, если степень превращения диоксида углерода равна 0,96. Процесс проводится под атмосферным давлением.

2.2-10. Константа равновесия реакции



равна четырем. Рассчитать равновесный состав реакционной смеси, если для реакции взяты 1 моль кислоты и 1,5 моль спирта.

2.2-11. Рассчитать константу равновесия при температуре 573 К, равновесную степень превращения x_{pA} и равновесный состав смеси для жидкофазной реакции



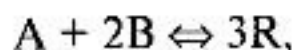
если $\Delta H_{573}^0 = -24,5$ кДж/моль,

$\Delta S_{573}^0 = -58$ кДж/(кмоль·град), $C_{\text{A0}} = 2$ кмоль/м³,

$C_{\text{B0}} = 2$ моль/м³, $C_{\text{R0}} = 0$.

2.2-12. Определить равновесную степень превращения реагента А и производительность по продукту R для реакции $2\text{A} \rightleftharpoons \text{R} + \text{S}$, протекающей в газовой фазе, если константа равновесия $K_C = 0,36$, температура проведения реакции $T = 400$ К, парциальное давление компонента в исходной смеси $P_{\text{A0}} = 0,1$ МПа, объемный расход через реактор 2 м³/с, выход по продукту $E_{\text{R}} = 0,9$.

2.2-13. Определить константу равновесия, равновесную степень превращения компонента А и состав равновесной реакционной смеси для реакции



если $\Delta G_{373}^0 = -11,2$ кДж/моль, $C_{\text{A0}} = 1$ кмоль/м³,

$C_{\text{B0}} = 2$ кмоль/м³, $T = 373$ К.

2.2-14. В газовой фазе протекает реакция $\text{A} \rightleftharpoons 2\text{R}$. Вычислить равновесную степень превращения компонента А при давлении $P = 5$ МПа, если $K_p = 2,05$ МПа⁻¹.

2.2-15. Обратимая реакция $A + B \rightleftharpoons 2R$ протекает при температуре 298 К и характеризуется тепловым эффектом $\Delta H_{298}^0 = -30\,000$ кДж/кмоль и изменением удельной энтропии $\Delta S_{298}^0 = -80$ кДж/(кмоль·К). Определить, во сколько раз изменится равновесная степень превращения реагентов, если соотношение начальных концентраций реагентов $C_{A0} : C_{B0}$ изменится от 0,5 до 0,25.

2.2-16. Обратимая реакция $A + B \rightleftharpoons R + S$ характеризуется следующими термодинамическими параметрами: $\Delta H_{330}^0 = -59\,500$ кДж/кмоль, $\Delta S_{330}^0 = -175,5$ кДж/(кмоль·К). Определить, состав равновесной реакционной смеси, если $C_{A0} = C_{B0} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м³; температура проведения процесса $T = 330$ К.

2.2-17. Обратимая реакция первого порядка $A \rightleftharpoons R$ характеризуется следующими термодинамическими параметрами: $\Delta H^0 = -26\,000$ кДж/кмоль, $K_{p,298} = 17,5$. Определить во сколько раз изменится значение равновесной степени превращения x_{pA} , если температуру проведения процесса изменить с 298 до 348 К. Считать, что ΔH^0 и ΔS^0 не зависят от температуры.

2.2-18. Для обратимой реакции $2A \rightleftharpoons R + S$ $\Delta G_{298}^0 = -5620$ кДж/кмоль. Определить равновесный состав смеси при температуре 298 К, если $C_{A0} = 0,2$ кмоль/м, $C_{R0} = C_{S0} = 0$.

2.2-19. Для обратимой реакции $A + B \rightleftharpoons R + S$ константы скорости прямой и обратной реакций, л/(моль·с), могут быть рассчитаны по уравнениям: $k_1 = 6,2 \cdot 10^4 \exp[-27\,600/(RT)]$, $k_2 = 7,5 \cdot 10^5 \exp[-32\,000/(RT)]$. Определить состав равновесной реакционной смеси, если $C_{A0} = C_{B0} = 2$ кмоль/м³, $T = 500$ К.

2.2-20. Для реакции гидрирования бензола $C_6H_6 + 3H_2 \rightleftharpoons C_6H_{12}$, проводимой при начальном мольном соотношении реагентов $H_2 : C_6H_6 = 10:1$, равновесная степень превращения бензола равна 0,95. Рассчитать состав равновесной смеси.

2.2-21. Рассчитать равновесную степень превращения оксида углерода x_p в газофазной реакции $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, протекающей при давлении 0,5 МПа. Исходные реагенты взяты в стехиометрическом соотношении. Константа равновесия реакции $k = 8$. Найти также мольное отношение $H_2O : CO$, необходимое для увеличения x_p на 10%.

2.2-22. Рассчитать равновесное содержание фосгена, образующегося из оксида углерода и хлора, по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Температура, К	500	550	600	650	700	750	800	850	900	1000
Количество:										
CO, моль	2	—	1,2	—	1,5	—	1,7	—	2	—
CO, м ³	—	50	—	100	—	150	—	200	—	300
Cl ₂ , моль	1	—	1,5	—	1,7	—	2	—	2,5	—
Cl ₂ , м ³	—	—	—	120	—	200	—	220	—	350

Температурная зависимость константы равновесия K_p , Па⁻¹:

$$\lg K_p = -5020/T + 1,35 \lg T - 5,582.$$

2.2-23. Рассчитать равновесное содержание триоксида серы при окислении диоксида серы кислородом по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Температура, °С	600	625	650	675	700	725	750	800	850	900
Количество:										
SO ₂ , моль	2,0	—	2,5	—	2,75	—	3,0	—	3,3	—
SO ₂ , м ³	—	100	—	125	—	150	—	175	—	200
O ₂ , моль	1	—	2	—	2	—	2,5	—	2	—
O ₂ , м ³	—	50	—	125	—	175	—	200	—	100

Температурная зависимость константы равновесия K_p , Па^{-0,5}:

$$\lg K_p = 4905,5/T - 7,4119.$$

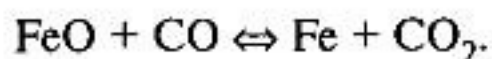
2.2-24. Рассчитать равновесное содержание ацетилена, получающегося в процессе восстановления углерода водородом по следующим данным:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Температура, К	700	800	900	1000	1200	1400	1600	1700	1900	2000
Количество H ₂ :										
моль	—	1	—	1,5	—	2	—	2,2	—	2,5
м ³	100	—	150	—	200	—	250	—	300	—

Температурная зависимость константы равновесия реакции

$$\lg K_p = -1190/T + 2,37.$$

2.2-25. Газовую смесь, содержащую 20% объемных долей CO и 80% объемных долей N₂, пропускают при температуре 1273 К и давлении 0,1 МПа над оксидом железа, который восстанавливается до железа по реакции



Найти состав равновесной смеси, объемные доли, %, и количество образовавшегося Fe, кг, если константа равновесия равна 0,403. Расчет вести на 1000 м³ исходного газа.

2.2-26. Для реакции конверсии оксида углерода $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$ температурная зависимость константы равновесия имеет вид

$$\lg K_p = -2203,24/T + 5,1588 \cdot 10^{-5} T + \\ + 2,5426 \cdot 10^{-7} T^2 - 7,4617 \cdot 10^{-11} T^3 - 2,3.$$

Найти состав равновесной смеси при $T = 700 \text{ K}$, если в исходной смеси на 1 моль CO приходится 2,4 моль H_2O .

2.2-27. Константа равновесия K_p для реакции $\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ при температуре 723 K и давлении 0,1 МПа равна $431,7 \text{ МПа}^{-0,5}$. Найти для заданных условий K_c .

2.2-28. Зависимость константы равновесия K_p , Па^{-1} , от температуры для реакции дегидрирования вторичного бутилового спирта



имеет вид

$$\lg K_p = -2790/T + 1,51 \lg T + 6,869.$$

Найти состав в молярных долях, %, равновесной газофазной реакционной смеси при температуре 600 K и общем давлении 0,2 МПа, если исходная смесь состоит из 1 моль бутилового спирта и 1 моль водорода.

2.2-29. Обратимая реакция $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{R}$ с тепловым эффектом $\Delta H^0 = -30,5 \text{ кДж/моль}$ и энтропией $\Delta S^0 = -80 \text{ кДж/(кмоль·град)}$ протекает при температуре 298 K.

Определить, во сколько раз изменится значение равновесной степени превращения вещества А, если соотношение начальных концентраций реагентов А и В уменьшить от 0,5 до 0,25.

2.2-30. Дегидрирование этилбензола протекает при температуре 850 K и общем давлении $9,81 \cdot 10^4 \text{ Па}$ по реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$. Для сдвига равновесия реакции вправо используют введение в исходную смесь инертного компонента (водяного пара).

Определить, каким должно быть соотношение пар/этилбензол, чтобы равновесная степень превращения увеличилась на 20% по сравнению со степенью равновесия, рассчитанной для стехиометрической смеси. Константа равновесия равна $5 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1}$.

■ 2.3. КИНЕТИКА В РАСЧЕТАХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.3.1. Расчетные формулы

В химической технологии различают скорость превращения вещества и скорость реакции.

Скорость превращения вещества W_i — количество i -го вещества, которое превращается в единицу времени в единице реакционного пространства:

$$W_i = \frac{\text{количество превращенного } i\text{-го вещества}}{\text{единица времени} \times \text{единица реакционного пространства}}.$$

Реакционное пространство — область протекания реакции (объем или поверхность). Если вещество образуется, то $W_i > 0$, если расходуется, $W_i < 0$.

Так как количества веществ, участвующих в реакции, связаны между собой стехиометрическими соотношениями, то скорости их превращения находятся в зависимости

$$W_A/v_A = W_B/v_B = W_R/v_R = W_S/v_S = \text{const} = r.$$

Здесь знак v_i определен в соответствии с алгебраической формой записи химического уравнения (2.3).

Величину r определим как *скорость химической реакции*. Она равна абсолютному значению скорости превращения вещества, у которого стехиометрический коэффициент $v_i = 1$.

Скорость превращения i -го вещества в сложной реакции

$$W_i = \sum v_{ij} r_j,$$

где r_j — скорость j -й частной реакции.

Кинетическое уравнение — функциональная зависимость скорости реакции или скорости превращения вещества от условий ее протекания (концентрации реагентов, температуры, давления):

$$r = r(T, C) = k(T)f(C),$$

где k — константа скорости реакции, зависящая только от температуры.

Зависимость $k(T)$ определяется уравнением Аррениуса

$$k = k_0 \exp[-E/(RT)].$$

Размерность k определяется видом функциональной зависимости $f(C)$ и размерностью r .

Вид зависимости $f(C)$ определяется типом и механизмом реакции. Если $f(C)$ представлена степенной функцией, т. е. $f(C) = C^n$, то величину n называют *порядком реакции*. Его обычно определяют эксперимен-

тально, поэтому он может не совпадать со стехиометрическим коэффициентом.

Скорость обратимой реакции $v_A A + v_B B \rightleftharpoons v_R R + v_S S$ записывается в виде разности скоростей прямой $r_{\text{пр}}$ и обратной $r_{\text{обр}}$ реакций:

$$r = r_{\text{пр}} - r_{\text{обр}} = k_1(T)f_1(C) - k_{-1}(T)f_2(C) = k_1(T)f_1(C)[1 - \varphi(C)/K_p],$$

где $K_p = k_1/k_{-1}$; $\varphi(c) = C_R^r C_S^s / (C_A^a C_B^b)$.

Для сложных реакций вводится *дифференциальная селективность по продукту* (S'_R) — отношение скорости превращения исходного вещества в заданный продукт к общей скорости превращения исходного вещества:

$$S'_R = W_{A \rightarrow R} / W_A,$$

где $W_{A \rightarrow R}$ — скорость превращения исходного вещества А в продукт R; W_A — общая скорость превращения исходного вещества А.

Для простой реакции $S_R = S'_R = 1$.

Развитие реакций во времени описывается уравнением

$$dC_i/dt = W_i(C). \quad (2.21)$$

Простая необратимая реакция первого порядка, т.е. $r(C) = kC$, $dC/dt = -kC$ или $dx/dt = r(1 - x)$. После интегрирования получим

$$x = 1 - e^{-kt}.$$

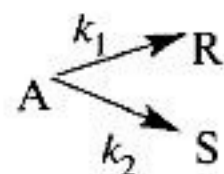
Для обратимой реакции первого порядка $A \rightleftharpoons R$ скорость реакции

$$r = k_1 C_A - k_{-1} C_R \text{ и } dx/dt = k_1(1 - x) - k_{-1}x = k_1 - (k_1 + k_{-1})x.$$

Изменение степени превращения во времени

$$x = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} e^{-(k_1 + k_{-1})t}.$$

Параллельная реакция:



Изменение концентраций:

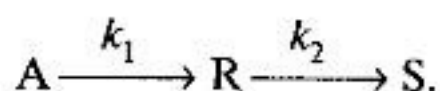
$$dC_A/dt = -(k_1 + k_2)C_A; \quad dC_R/dt = k_1 C_A; \quad dC_S/dt = k_2 C_A.$$

После интегрирования получим:

$$C_A = C_0 e^{-(k_1 + k_2)t}; \quad C_R = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_0 [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}].$$

$$C_S = \frac{k_2}{k_1 + k_2} C_0 [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}].$$

Последовательная реакция:



Изменение концентраций:

$$dC_A/dt = -k_1 C_A; \quad dC_R/dt = k_1 C_A - k_2 C_R; \quad dC_S/dt = k_2 C_R.$$

После интегрирования получим:

$$C_A = C_0 e^{-k_1 t}; \quad (2.22a)$$

$$C_R = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_0 [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]; \quad (2.22b)$$

$$C_S = C_0 - C_A - C_R. \quad (2.22b)$$

Максимальная концентрация целевого продукта R будет достигнута при условии $dC_R/dt = 0$. Используя решение (2.22б), получим координаты точки максимума:

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2}; \quad C_{R,\max} = C_{A0} \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}}. \quad (2.23)$$

2.3.2. Примеры расчета

Пример 2.3-1. Протекает газофазная обратимая реакция $A \rightleftharpoons R$. В исходном состоянии компонент R отсутствует, а парциальное давление компонента A равно $1,275 \cdot 10^4$ Па. Через 10 мин парциальное давление компонента A стало $5,2 \cdot 10^3$ Па, а компонента R — $7,55 \cdot 10^3$ Па. Рассчитать значение парциального давления компонента A через 20 и 40 мин, если отношение $k_1/k_{-1} = 3$.

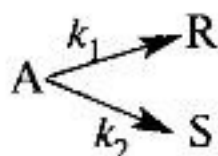
Решение. Скорость газофазной обратимой реакции или скорость превращения компонента А можно представить в виде $r = -W_A = -dP_A/dt = k_1 P_A - k_{-1} P_R$. Выразив текущие парциальные давления P_A и P_R через степень превращения и P_{A0} , получим $dx_A/dt = k_1(1 - x_A - x_A/K_p)$. Интегрирование дифференциального уравнения дает выражение, позволяющее рассчитать k_1 :

$$[K_p/(K_p + 1)] \ln(1 - x_A - x_A/K_p) = -k_1 t.$$

Откуда $k_1 = 0,115 \text{ с}^{-1}$.

Используя полученное выражение, найдем $P_{A(20)} = 3,63 \cdot 10^3 \text{ Па}$ и $P_{A(40)} = 3,24 \cdot 10^3 \text{ Па}$.

Пример 2.3-2. При постоянной температуре протекает параллельная реакция



с константами скоростей $k_1 = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Перед началом реакции $C_{A0} = 3 \text{ кмоль/м}^3$, $C_{R0} = C_{S0} = 0$.

Определить скорость и степень превращения реагента А, а также селективность по продукту R в момент времени, равный 30 с.

Решение. Для решения задачи воспользуемся формулой (2.21). Скорость превращения вещества А

$$\begin{aligned} -W_A &= -dC_A/dt = (k_1 + k_2)C_A = (k_1 + k_2)C_{A0}e^{-(k_1 + k_2)t} = \\ &= 0,024 \text{ кмоль/(м}^3 \cdot \text{с)}. \end{aligned}$$

Селективность по R

$$S_R = \frac{k_1 [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]}{(k_1 + k_2)x_A}.$$

Степень превращения вещества А

$$x_A = (C_{A0} - C_A)/C_{A0} = 1 - e^{-(k_1 + k_2)t} = 0,28.$$

Пример 2.3-3. Для последовательной реакции первого порядка $A \Rightarrow R \Rightarrow S$ с константами скоростей реакции $k_1 = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ рассчитать максимальную производительность по продукту R, если перерабатывается $4,4 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{с}$ реакционной смеси, поступающей с концентрацией $C_{A0} = 1,5 \text{ кмоль/м}^3$. Какая при этом будет селективность по промежуточному продукту?

Решение. Максимальная производительность по продукту R будет достигнута при продолжительности реакции, соответствующей получению максимальной концентрации промежуточного продукта $C_{R\max}$. Из формулы (2.23) находим $t_{\max} = 523$ с и $C_{R\max} = 0,27$ кмоль/м³. Максимальная производительность $G_{R\max} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ кмоль/с, селективность $S_{R\max} = C_{R\max} / (C_{A0} - C_A) = 0,186$.

2.3.3. Задачи

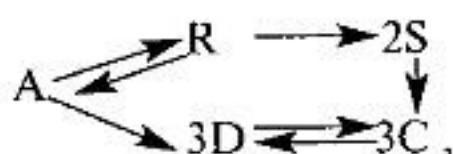
2.3-1. При проведении жидкофазной реакции в реакторе были получены следующие опытные данные:

t , мин	10	30	60	80	100
x	0,31	0,674	0,874	0,95	0,977

Определить порядок реакции.

2.3-2. Дана реакция $2A + 3B = S + 4R + 2F$. Определить скорость расходования компонента B и скорость образования продуктов реакции, если скорость исчезновения компонента A составляет 5 моль в единицу времени на единицу объема.

2.3-3. Составить кинетическую модель сложной реакции



в которой все реакции протекают по механизму первого порядка.

2.3-4. Составить кинетическую модель сложной реакции



в которой все реакции протекают по механизму первого порядка.

2.3-5. Константа скорости реакции равна $0,025$ с⁻¹. Исходная концентрация реагента составляет 1 кмоль/м³. Определить скорости реакции, протекающей в замкнутом объеме через 10, 20, 30, 40, 50 с.

2.3-6. Определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для константы скорости реакции, значения которой при температурах 273 и 293 К равны соответственно 2,46 и 47,5 с⁻¹.

2.3-7. Определить энергию активации реакции, если при изменении температуры с 723 до 773 К ее скорость возрастает в 2,73 раза.

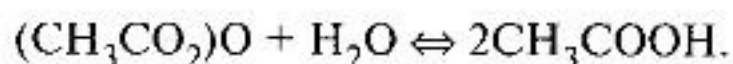
2.3-8. При температуре 748 К константа скорости реакции составляет 3,2·10⁵ ч⁻¹. Определить константу скорости при 793 К, если энергия активации реакции равна 87,9 кДж/моль.

2.3-9. Для реакции *n*-го порядка экспериментально получена зависимость концентрации реагента от времени проведения реакции:

<i>t</i> , мин	0	1	2	3	4	5
<i>C</i> , кмоль/м ³	2,00	0,96	0,63	0,47	0,39	0,31

Определить порядок реакции и вычислить константу скорости.

2.3-10. Выразить скорость реакции гидролиза уксусного ангидрида при его взаимодействии с водой как функцию степени превращения уксусного ангидрида:



Реакция проводится в большом избытке воды.

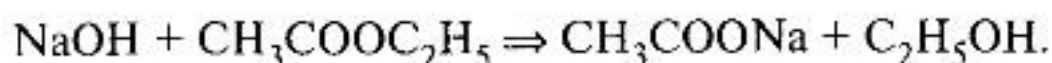
2.3-11. Для реакции второго порядка $2\text{A} \rightarrow \text{R} + \text{S}$ определить степень превращения и скорость реакции через 10, 30 и 50 с. Константа скорости равна 0,02 м³(кмоль·с)⁻¹, начальная концентрация вещества А – 2 кмоль/м³.

2.3-12. Для обратимой реакции $2\text{A} \rightleftharpoons \text{R}$, протекающей в газовой фазе при постоянном давлении, выразить изменение степени превращения вещества dx_{A}/dt как функцию от степени превращения x_{A} . Прямая реакция второго порядка, обратная – первого.

2.3-13. Выразить скорость обратимой реакции $\text{A} \rightleftharpoons 2\text{R}$ как функцию степени превращения. Реакция протекает в газовой фазе при постоянном давлении.

2.3-14. Выразить скорость необратимой реакции как функцию степени превращения исходных веществ для гомогенной реакции взаимо-

действия гидроксида натрия с этилацетатом



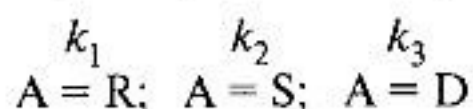
2.3-15. Для реакции «реагент А → продукты реакции» проводят два эксперимента и получают следующие данные:

Эксперимент 1: $C_{A0} = 2000$ моль/м³, при $t_{0,5} = 1/8$ ч $C_A = C_{A0}/2$.

Эксперимент 2: $C_{A0} = 1000$ моль/м³, при $t_{0,5} = 1/2$ ч $C_A = C_{A0}/2$.

Здесь $t_{0,5}$ — время, за которое концентрации компонента А уменьшаются наполовину. На основании этих данных определить порядок реакции.

2.3-16. Для трех параллельных реакций первого порядка



определить зависимости $C_i(t)$.

2.3-17. Дана обратимая реакция $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$. Определить время, необходимое для образования 1 моль HJ в реакторе вместимостью 1 л при температуре 550 °С, если исходная смесь состоит из 2 моль водорода и 1 моль йода. При данной температуре константа скорости прямой реакции равна $1,25 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), а константа скорости обратной реакции — $0,25 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с).

2.3-18. Для обратимой реакции этерификации этилового спирта с концентрацией 56,5% массовых долей с помощью муравьиной кислоты с концентрацией 0,07 моль/л $k_1 = 1,85 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹ и $k_{-1} = 1,85 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Определить равновесную концентрацию муравьиной кислоты и время, необходимое для того, чтобы этерификация прошла на 90%.

2.3-19. При температуре 230 °С исследуют кинетику реакции первого порядка изомеризации цис-2-бутена в транс-2-бутен хроматографическим анализом реакционной смеси. Получены следующие результаты:

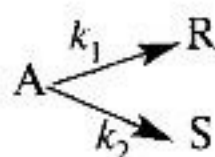
Время, с	0	60	120	155	200
Транс-2-бутен, объемные доли, %	0	5,0	9,2	11	15

По приведенным значениям содержания в смеси транс-изомера можно допустить, что реакция является практически необратимой. Какая будет при этом константа скорости реакции?

Через достаточно длительное время содержание в смеси транс-изомера составило 65,5% объемных долей. Рассматривая теперь эту реакцию как обратимую, найти новое значение константы скорости k_1 .

2.3-20. Для обратимой экзотермической реакции $A \rightleftharpoons R + Q_p$ зависимость константы равновесия от температуры задана в виде $\ln K_p = 9000/T - 27$. Экспериментально установлено, что при температуре 30°C за время 1140 с степень превращения вещества А $x_A = 0,79$, при 40°C за 480 с — $x_A = 0,65$. Построить зависимость степени превращения вещества А от температуры и определить оптимальную температуру, при которой достигается максимальная степень превращения, если продолжительность реакции составляет 300 с.

2.3-21. При постоянной температуре протекает параллельная реакция



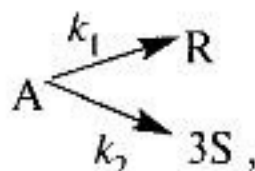
с константами скоростей $k_1 = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Перед началом реакции $C_{A0} = 2 \text{ моль/м}^3$, $C_{R0} = C_{S0} = 0$. Определить значение скорости превращения реагента А и продукта S в момент времени, когда $C_R = 0,05 \text{ кмоль/м}^3$, $C_S = 0,5 \text{ кмоль/м}^3$. Каким будет это время?

2.3-22. Для обратимой реакции $A \rightleftharpoons R$ первого порядка определить константы скоростей, исходя из следующих данных:

Время, мин	0	19	38	∞
Степень превращения вещества А, %	2	6,9	10,4	21,2

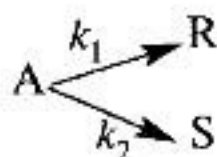
2.3-23. Для обратимой реакции $A \rightleftharpoons R$ в начальный момент времени парциальное давление реагента А составляет $1,275 \cdot 10^4 \text{ Па}$, а вещества R — 0. Через 10 мин парциальное давление реагента А стало $5,2 \cdot 10^3 \text{ Па}$, а вещества R — $7,554 \cdot 10^3 \text{ Па}$. Рассчитать парциальное давление реагента А через 20 и 40 мин, если отношение $k_1/k_{-1} = 3$.

2.3-24. Для параллельной реакции



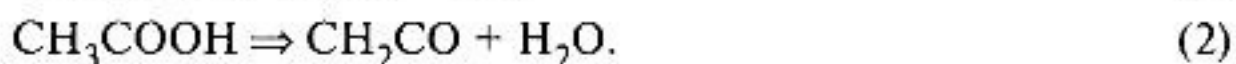
протекающей в жидкой фазе, константы скоростей $k_1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Определить время, при котором в продуктах будет содержаться $2,8 \text{ кмоль/м}^3$ вещества R и $1,5 \text{ кмоль/м}^3$ вещества S. Перед началом реакции концентрация вещества А была $5,4 \text{ кмоль/м}^3$, а вещества R и S отсутствовали.

2.3-25. Параллельную реакцию



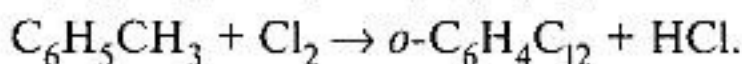
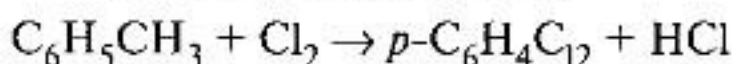
можно осуществить в диапазоне температур от 500 до 700 К. При какой температуре должна протекать реакция, чтобы обеспечить образование максимального количества продукта R, если константы скоростей, с^{-1} , описываются уравнениями $k_1 = 10^{15} \exp[-20\,000/(RT)]$, $k_2 = 10^{14} \exp[-10\,000/(RT)]$? Ответ обосновать.

2.3-26. При высокой температуре уксусная кислота разлагается по двум направлениям:



Константа скорости и энергия активации реакции (1) при температуре 1189 К равны соответственно $3,74 \text{ с}^{-1}$ и 155 000 Дж/моль; для реакции (2) соответственно — $4,65 \text{ с}^{-1}$ и 184 000 Дж/моль. Рассчитать время, необходимое для того, чтобы уксусная кислота прореагировала на 99%, и максимальный выход кетена.

2.3-27. Хлорирование метилбензола дает смесь *пара*- и *орто*-изомеров в соответствии с реакционной схемой



Экспериментально получены следующие результаты:

Время, мин	0	102	114	150	190	282	913	4782
Концентрация, г/л:								
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	787	729	646	610	578	511	287	78
$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	0	34	105	132	160	210	280	537
$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	0	36	98	110	126	170	305	436

Учитывая, что обе реакции первого порядка, определить их константы.

2.3-28. Вычислить время, за которое достигается максимальная концентрация целевого продукта R в последовательной реакции $A \rightarrow R \rightarrow S$. Константы скоростей $k_1 = 2 \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 5 \text{ с}^{-1}$, в начале реакции

$C_{A0} = 1$ кмоль/м³, C_{S0} и $C_{R0} = 0$. Какими при этом будут степень превращения вещества А и селективность по продукту R?

2.3-29. Протекает последовательная реакция первого порядка $A \rightarrow R \rightarrow S$. Концентрация промежуточного продукта достигает максимального значения через 170 мин. Рассчитайте константы скоростей этих реакций, если $x_A = 0,4$.

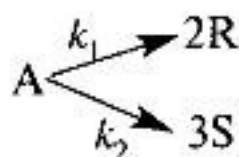
2.3-30. Для последовательной реакции первого порядка $A \rightarrow R \rightarrow S$ рассчитайте C_{Rmax} , если: 1) $k_1 \gg k_2$; 2) $k_1 = k_2$; 3) $k_1 \ll k_2$.

2.3-31. Протекает последовательная реакция первого порядка $A \rightarrow R \rightarrow S$. Максимальная концентрация продукта R при температуре 250 °С составляет $0,57 C_{A0}$. При какой температуре следует проводить реакции, чтобы $C_{Rmax} \geq C_{A0}$? Энергия активации целевой реакции равна 48000 Дж/моль, побочной – 39 000 Дж/моль. При этом предэкспоненциальные множители в выражениях для констант скоростей обеих реакций примерно равны.

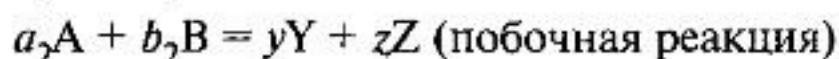
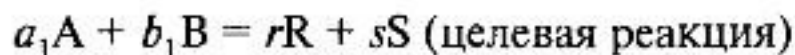
2.3-32. Проводится реакция $A + B \rightarrow R$ с константой скорости $k = 1 \cdot 10^2$ л/(моль·ч). Исходные концентрации веществ А и В равны по 0,08 моль/л. Найти время, необходимое для снижения концентрации веществ до 0,04 моль/л.

2.3-33. Газофазная реакция $A \rightarrow R + S$ проводится при постоянном давлении и постоянной температуре. В исходной смеси содержится 100% вещества А. Равновесная степень превращения составляет 0,6. Как увеличить степень превращения до 0,8, не меняя давления и температуры?

2.3-34. Для параллельной реакции



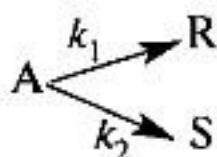
с константами скоростей $k_1 = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ определить время, при котором в продуктах будет содержаться 0,8 кмоль/м³ вещества R, концентрацию вещества S и степень превращения вещества А. Перед началом реакции концентрация вещества А была 1,4 кмоль/м³, а вещества R и S отсутствовали.

2.3-35. Две параллельные реакции

характеризуются кинетическими уравнениями

$$W_{A \text{ цел}} = k_1 C_A^{0,8} C_B^{1,54}; \quad W_{A \text{ поб}} = k_2 C_A^{1,5} C_B^{0,25}$$

и энергиями активации $E_1 = 45$ кДж/моль, $E_2 = 65$ кДж/моль. Проанализируйте зависимость дифференциальной селективности для такой системы реакций от: а) концентрации реагентов А и В; б) температуры. Какие можно дать рекомендации по выбору технологического режима для этого процесса?

2.3-36. При изотермическом проведении параллельной реакции

константы скорости реакций соответственно $k_1 = 0,175 \text{ мин}^{-1}$; $k_2 = 0,025 \text{ мин}^{-1}$. Рассчитать состав реакционной смеси и селективность по целевому продукту S через 10 мин после начала реакции, если исходная концентрация реагента равна 1,75 моль/л.

2.3-37. При проведении последовательной реакции типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ в изотермических условиях степень превращения реагента составила 0,9. Определить дифференциальную и интегральную селективности по целевому продукту R, если $k_1 = 0,2 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 0,1 \text{ с}^{-1}$.

2.3-38. Реакция $A + B \rightarrow R + S$ проводится при температуре 507 К и начальной концентрации вещества А 0,05 кмоль/м³ в течение 40 мин. Константа скорости реакции равна 1,28 м³/(кмоль·мин). Оценить количественно влияние начального мольного соотношения реагентов ($C_{A0}:C_{B0} = 2:1$; $C_{A0}:C_{B0} = 1:1$; $C_{A0}:C_{B0} = 1:1,5$; $C_{A0}:C_{B0} = 1:2$) на достигаемую степень превращения вещества А.

**2.4. ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ****2.4.1. Расчетные формулы**

В гетерогенных химических процессах исходные вещества и, в общем случае, продукты находятся в разных фазах. Химическая реакция протекает на границе раздела фаз, куда транспортируются реа-

генты из разных фаз, или в одной из фаз, куда переходят реагенты из другой фазы. В гетерогенном процессе проявляется взаимодействие химической реакции и процессов переноса. Концентрации реагентов известны в соответствующих фазах (измеряемые, наблюдаемые концентрации). В зоне протекания реакции концентрации реагентов, в общем случае, отличаются от измеряемых, т. е. имеет место некое распределение концентраций в объеме рассматриваемого гетерогенного химического процесса. Соответственно, скорость превращения веществ определяется составом реакционной смеси в зоне протекания. Поэтому при изучении гетерогенных химических процессов вводится понятие *наблюдаемая скорость превращения* $W_{\text{н}}$, которая зависит от наблюдаемых концентраций и параметров процесса переноса веществ между фазами и скорость которой выражается через наблюдаемые параметры.

Гетерогенный химический процесс является многостадийным, поэтому вводится понятие лимитирующей стадии. *Лимитирующая стадия* — стадия, имеющая максимальную движущую силу или минимальную интенсивность процесса, определяемую коэффициентами (k — для химической реакции, β — для процесса массопереноса). В соответствии с определением, если лимитирующая стадия — химическая реакция, то режим кинетический, если массоперенос, то диффузионный.

В системе «газ(жидкость)—твердое вещество» уравнения баланса записываются для газообразного и твердого реагентов, для вещества А газовой фазы — как равенство скоростей этапов переноса и химической реакции, считая этот процесс установившимся во времени, для твердой фазы — как нестационарный процесс.

Выгорание твердой частицы — модель процесса «сжимающаяся сфера» (рис. 2.1):

$$A_T + B_{\text{ТВ}} = R_T.$$

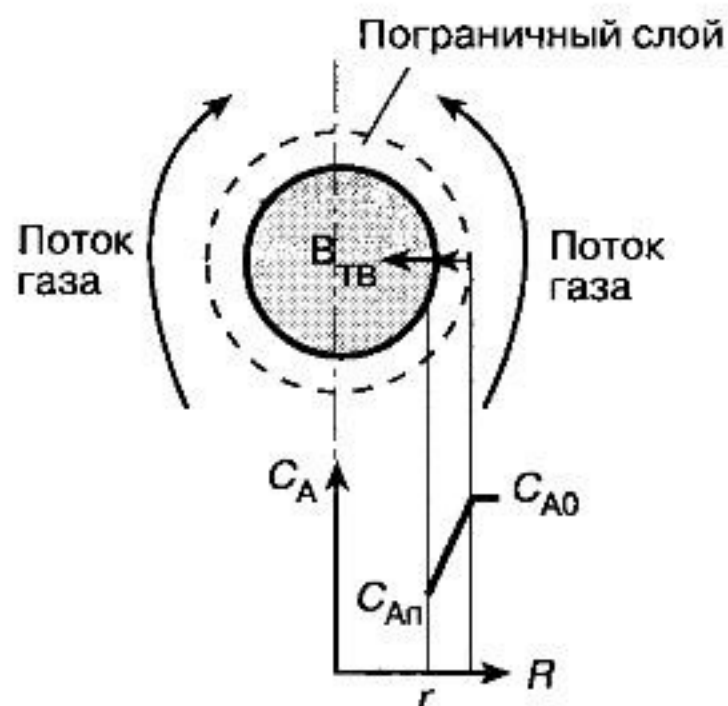


Рис. 2.1. Схема процесса «сжимающаяся сфера» и распределение концентрации компонента газовой фазы

Если реакция первого порядка, то для вещества А в газовой фазе имеем

$$\begin{array}{cc} \text{Этап I} & \text{Этап II} \\ \beta(C_{A0} - C_{Ap}) & = kC_{Ap} \end{array} \quad (2.24)$$

Для вещества В в твердой фазе

$$\frac{dN_{ТВ}}{dt} = -kC_{Ap}S \quad \text{или} \quad C_{B0} \frac{dR}{dt} = -kC_{A0}. \quad (2.25)$$

Начальные условия: $t = 0$, $R = R_0$.

Из уравнения (2.24) получаем концентрацию на поверхности частицы

$$C_{Ap} = \frac{\beta C_{A0}}{\beta + k} = \frac{C_{A0}}{1 + \beta/k}.$$

Решение уравнения (2.25) определяет изменение размера частицы во времени:

$$R = R_0 - \frac{kC_{A0}t_{\Pi}}{(1 + k/\beta)C_{B0}}. \quad (2.26)$$

Время полного выгорания частицы t_{Π} определяется из уравнения (2.26) при достижении $R = 0$:

$$t_{\Pi} = \frac{(1 + k/\beta)C_{B0}R_0}{kC_{A0}}.$$

Изменение относительного размера частицы и степени превращения во времени выражаются уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{R}{R_0} &= 1 - \frac{t}{t_{\Pi}}; \\ x_B &= \left(1 - \frac{R}{R_0}\right)^3 = 1 - \left(1 - \frac{t}{t_{\Pi}}\right)^3. \end{aligned}$$

Наблюдаемая скорость реакции, отнесённая к единице объема твердого реагента,

$$W_n(C) = \frac{3kC_{A0}}{R_0 \left(1 + \frac{k}{\beta}\right) \left(1 - \frac{t}{t_n}\right)} = \frac{3kC_{A0}}{R_0 \left(1 + \frac{k}{\beta}\right) (1 - x_B)^{1/3}}.$$

Наблюдаемая скорость на одной частице

$$W_{n1} = \frac{4}{3} \pi R^3 W_n(C) = \frac{4\pi R_0^3 k C_{A0}}{\left(1 + \frac{k}{\beta}\right)} (1 - x_B)^{2/3}.$$

Выгорание твердой частицы с образованием «золы» в виде твердого продукта – модель процесса «сжимающееся ядро» (рис. 2.2):

$$A_r + B_{ТВ} = R_{ТВ} + S_r.$$

Для компонента А в газовой фазе при протекании реакции первого порядка имеем

Этап I Этап II Этап III

$$\beta(C_0 - C_n) 4\pi R_0^2 = 4\pi R_{я} k C_{A0}. \quad (2.27)$$

Для твердого компонента В

$$\frac{dN_{ТВ}}{dt} = -kC_{Ая} \quad \text{или} \quad C_B \frac{dR}{dt} = -kC_{Ая}.$$

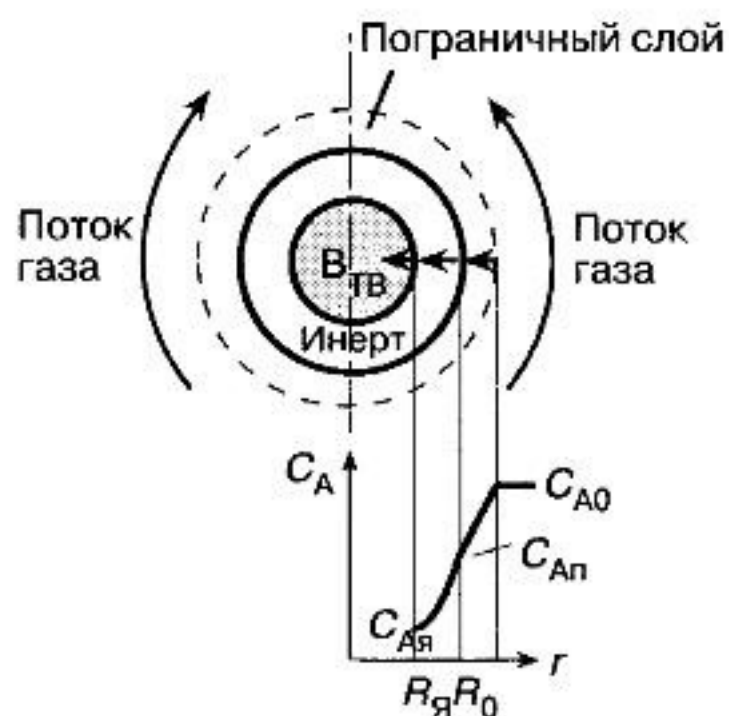


Рис. 2.2. Схема процесса «сжимающееся ядро» и распределение концентрации газового компонента

Перенос компонента А в слое «золы» (этап II) характеризуется постоянством потока, т. е.

$$-\frac{d}{dR} \left(D_A 4\pi R^2 \frac{dC_A}{dR} \right) = 0. \quad (2.28)$$

Граничные условия: при $R = R_0$ $C_A = C_{A0}$, при $R = R_{я}$ $C_A = C_{Ая}$.

Решение уравнения (2.28) с указанными граничными условиями имеет вид

$$C_A = C_{Ап} + \frac{R_1}{R_0 - R_{я}} \left(1 - \frac{R_0}{R_{я}} \right) (C_{Ап} - C_{Ая}).$$

Определив поток компонента А при $R = R_0$, получим

$$D_A 4\pi R_0^2 \frac{dC_A}{dR}_{R=R_0} = 4\pi R_0 D_A \frac{R_{я}}{R_0 - R_{я}} (C_{A0} - C_{Ая}).$$

Систему уравнений (2.27) можно записать в виде

$$\beta(C_0 - C_{п}) 4\pi R_0^2 = \frac{R_{я} D_A}{R_0(R_0 - R_{я})} (C_{Ап} - C_{Ая}) = k C_{Ая} \left(\frac{R_{я}}{R_0} \right)^2 = \omega. \quad (2.29)$$

Здесь ω — скорость процесса, отнесенная к единице наружной поверхности.

Наблюдаемая скорость процесса превращения, отнесенная к единице объема твердого вещества,

$$W_n = 3\omega/R_0.$$

Из системы уравнений (2.27) можно получить зависимости:

- времени полного превращения t_n , при котором $R_{я} = 0$;
- изменения во времени размера частиц $R(t)$ или $R(t/t_n)$ и степени превращения твердого вещества $x_B(t)$ или $x_B(t/t_n)$;
- наблюдаемой скорости превращения от параметров процесса.

В общем виде решением системы (2.29) необходимо получить зависимость $C_{Ая} = C_{Ая}(\beta, D_A, k, R_0, C_{A0})$.

Частные случаи лимитирующих стадий:

кинетическая

$$C_{Ая} \approx C_{Ап} \approx C_{A0};$$

Таблица 2.2. Расчетные формулы процесса «невзаимодействующее ядро»

Характеристика	Кинетический режим	Внутридиффузионный режим	Внешнедиффузионный режим
ω	$kC_0 \left(\frac{R_0}{R_0} \right)^2$	$\frac{R_0 D_A C_0}{R_0 (R_0 - R_0)}$	βC_{A0}
t_n	$\frac{R_0 C_{B0}}{k C_{A0}}$	$\frac{R_0^2 C_{B0}}{6 D_A C_{A0}}$	$\frac{R_0 C_{B0}}{3 \beta C_{A0}}$
$\eta(x_A)$	$t_n [1 - (1 - x_B)^{1/3}]$	$t_n [1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)]$	$t_n x_A$
$\eta(R)$	$t_n \left(1 - \frac{R}{R_0} \right)$	$t_n \left[1 - 3 \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{R}{R_0} \right)^3 \right]$	$t_n \left[1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^3 \right]$

внутридиффузионная

$$C_{Aя} \ll C_{Ап}, \quad C_{Ап} \approx C_{A0}, \quad C_{Aя} \approx 0;$$

внешнедиффузионная

$$C_{Aя} \ll C_{Ап}, \quad C_{Ап} \ll C_{A0}, \quad C_{Aя} \approx 0, \quad C_{Ап} \approx 0.$$

Расчетные формулы приведены в табл. 2.2.

2.4.2. Примеры расчета

Пример 2.4-1. Обжиг FeS_2 осуществляется в наклонном трубчатом реакторе. Частицы твердого вещества движутся в реакторе со скоростью 8 см/с. Известно, что при данных условиях за 1 мин степень превращения FeS_2 составляет 75%.

Определить длину реактора, обеспечивающую 95%-ную степень превращения исходного сырья, если обжиг проводится во внешней диффузионной области.

Решение. Длина реактора определится как произведение скорости движения частиц на время их пребывания, при котором степень превращения удовлетворяет заданной величине: $L = Ut$.

Используя зависимость $\eta = f(x_{\text{ТВ}})$ для внешнедиффузионной области проведения гетерогенных процессов при $\eta = \eta_{\text{ТВ}}$ определяем t_n для экспериментальных данных и t для реактора:

$$t_{\Pi} = \frac{t}{x_{\text{ТВ}}} = \frac{60}{0,75} = 80 \text{ с};$$

$$t = t_{\Pi} x_{\text{ТВ}} = 80 \cdot 0,95 = 76 \text{ с}.$$

Длина реактора $L = 8 \cdot 76 = 608 \text{ см} = 6,08 \text{ м}$.

Пример 2.4-2. Гранулированный колчедан подается в печь обжига с движущимся слоем колчедана. Фракционный состав колчедана следующий: 7% массовых долей частицы с $R_0 = 3 \text{ мм}$; 10% — частицы с $R_0 = 4 \text{ мм}$; 83% — частицы с $R_0 = 6 \text{ мм}$. Среднее время пребывания частиц в зоне реакции равно 6 мин, время полного сгорания частиц — соответственно 4 мин, 6 и 10 мин.

Определить среднюю степень превращения колчедана, если процесс лимитируется кинетической областью.

Решение. Степень превращения колчедана — величина аддитивная и определяется согласно уравнению

$$x_{\text{ТВ}} = \beta_1 x_{\text{ТВ}1} + \beta_2 x_{\text{ТВ}2} + \beta_3 x_{\text{ТВ}3}.$$

Находим степень превращения частиц различного размера из уравнения (см. табл. 2.2):

$$t = t_{\Pi} [1 - (1 - x_{\text{ТВ}})^{1/3}].$$

Среднее время пребывания колчедана в зоне реакции больше времени полного превращения для частиц размером 3 мм и, следовательно, частицы данного размера полностью прореагируют и их степень превращения равна единице: $x_{\text{ТВ}1} = 1$.

Для частиц размером 4 мм время полного превращения равно среднему времени пребывания колчедана в зоне реакции и, следовательно, эти частицы тоже полностью прореагируют: $x_{\text{ТВ}2} = 1$.

Определяем степень превращения частиц размером 6 мм:

$$x_{\text{ТВ}3} = 1 - (1 - t/t_{\Pi 3})^3 = 1 - (1 - 6/10)^3 = 0,936.$$

Следовательно, средняя степень превращения колчедана

$$x_{\text{ТВ}} = 0,07 \cdot 1 + 0,10 \cdot 1 + 0,83 \cdot 0,936 = 0,94.$$

Пример 2.4-3. Твердые частицы размером 6 мм реагируют в потоке газа за 460 с на 70%. Процесс протекает в кинетической области.

Какое должно быть время пребывания вещества в аналогичных условиях для достижения 95%-ой степени превращения, если гранулометрический состав твердой смеси следующий: 20% — частицы размером 2 мм, 70% — частицы размером 4 мм и 10% — частицы размером 6 мм?

Решение. Время полного превращения частиц размером 6 мм определяем из уравнения

$$t = t_{\text{п}} [1 - (1 - x_{\text{ТВ}})^{1/3}];$$

$$t_{\text{п}} = \frac{t}{1 - (1 - x_{\text{ТВ}})^{1/3}} = \frac{460}{1 - (1 - 0,7)^{1/3}} = 1393 \text{ с.}$$

Время полного превращения частиц колчедана различного размера можно определить из соотношения $t_{\text{п1}}/t_{\text{п2}} = R_1/R_2$.

Таким образом, время полного превращения для частиц:

размером 3 мм $t_{\text{п1}} = t_{\text{п0}} R_1/R_0 = 1393 \cdot 2/6 = 464 \text{ с};$

размером 4 мм $t_{\text{п2}} = t_{\text{п0}} R_2/R_0 = 1393 \cdot 4/6 = 929 \text{ с};$

размером 6 мм $t_{\text{п3}} = t_{\text{п0}} R_3/R_0 = 1393 \cdot 6/6 = 1393 \text{ с.}$

Исходя из условия задачи, степень превращения должна быть 95%. Следовательно, частицы размером 2 и 4 мм должны прореагировать полностью. Вклад частиц размером 6 мм в общую степень превращения будет составлять:

$$\beta_3 x_{\text{ТВ3}} = x_{\text{ТВ}} - \beta_1 \cdot 1 - \beta_2 \cdot 1 = 0,95 - 0,2 - 0,7 = 0,05.$$

Степень превращения частиц $x_{\text{ТВ3}} = 0,05/0,1 = 0,5$ и время пребывания твердого вещества в реакторе

$$t = t_{\text{п}} [1 - (1 - x_{\text{ТВ3}})^{1/3}] = 1393 [1 - (1 - 0,5)^{1/3}] = 1218 \text{ с.}$$

2.4.3. Задачи

2.4-1. Горение жидкого топлива протекает во внешнедиффузионной области. Топливо впрыскивается в камеру сгорания, образуя капли диаметром 0,1 мм, летящие со скоростью 1,5 м/с. Известно, что капля топлива диаметром 0,3 мм полностью сгорает в потоке такой же скорости за 2 с.

Какова длина участка пламени, в котором полностью сгорает топливо?

2.4-2. Гранулированный колчедан подается в печь обжига с движущимся слоем колчедана. Фракционный состав колчедана следующий: 10% массовых долей частиц с $R_0 = 3 \text{ мм}$; 20% массовых долей частиц с $R_0 = 4 \text{ мм}$; 70% массовых долей частиц с $R_0 = 6 \text{ мм}$. Среднее время пребывания частиц в зоне реакции равно 6 мин. Время полного сгорания частиц равно соответственно 3,5 мин, 5 и 8 мин.

Определить среднюю степень превращения колчедана, если процесс лимитируется:

- 1) химической реакцией;
- 2) внешней диффузией;
- 3) внутренней диффузией.

2.4-3. Обжиг ZnS проводится в наклонном вращающемся трубчатом реакторе. Частицы твердого вещества движутся в реакторе со скоростью 10 см/с. Известно, что при данных условиях за 1 мин степень превращения ZnS составляет 70%.

Определить длину реактора, обеспечивающую 95%-ную степень превращения исходного сырья, если обжиг проводится в кинетической области.

2.4-4. Твердые частицы размером 10 мм реагируют по реакции $A_T + B_T = R_{ТВ} + S_T$ в потоке газа за 600 с на 80%. Процесс протекает во внешнелиффузионной области.

Какое должно быть время пребывания вещества для достижения 95%-ной степени превращения по твердому веществу, если гранулометрический состав твердой смеси следующий: 10% — частицы размером 5 мм, 15% — частицы размером 6 мм и 75% — частицы размером 8 мм?

2.4-5. Гетерогенный процесс описывается реакцией $A_T + B_{ТВ} \rightarrow R_T + S_{ТВ}$, в котором твердые частицы размером 6 мм за 10 мин реагируют на 95%. Процесс лимитируется внутренней диффузией.

Определить время для достижения той же степени превращения для частиц размером 10 мм.

2.4-6. Твердые частицы размером 6 мм реагируют по реакции $A_T + B_T = R_{ТВ} + S_T$ в потоке газа за 400 с на 90%. Процесс протекает в кинетической области.

Определить среднюю степень превращения твердого вещества за 360 с, если гранулометрический состав смеси следующий: 15% — частицы размером 2 мм, 60% — частицы размером 3 мм, 25% — частицы размером 4 мм.

2.4-7. Гетерогенный процесс описывается реакцией $A_T + B_{ТВ} \rightarrow R_T + S_{ТВ}$ и лимитируется внешнелиффузионной областью. Твердые частицы размером 10 мм полностью реагируют за 15 мин. За время пребывания твердая часть реагирует на 80%. При переводе процесса в кинетическую область время полного превращения частиц твердого вещества становится равным 12 мин, а при переводе его во внешнелиффузионную область — 10 мин.

Определить степень превращения твердого вещества в кинетической и внешнелиффузионной областях за аналогичное время пребывания.

2.4-8. Обжиг ZnS проводится в наклонном вращающемся трубчатом реакторе. Частицы твердого вещества движутся в реакторе со скоростью 10 см/с. Известно, что при данных условиях за 1 мин степень превращения ZnS составляет 70%.

Определить длину реактора, обеспечивающую 95%-ную степень превращения исходного сырья, если обжиг проводится во внешнедиффузионной области.

2.4-9. Обжиг ZnS проводится в наклонном вращающемся трубчатом реакторе. Частицы твердого вещества движутся в реакторе со скоростью 10 см/с. Известно, что при данных условиях за 1 мин степень превращения ZnS составляет 70%.

Определить длину реактора, обеспечивающую 95%-ную степень превращения исходного сырья, если обжиг проводится в внутридиффузионной области.

2.4-10. В реакторе с кипящим слоем осуществляется восстановление CO_2 на углероде. В реактор непрерывно подается свежий углерод, так чтобы объем твердого вещества оставался постоянным и равным $0,1 \text{ м}^3$. За 10 мин реакции размер частиц уменьшается в 2 раза.

Определить степень превращения по углероду на данный момент времени, время полного превращения углерода и среднюю массовую скорость подачи углерода в реактор, если насыпная плотность углерода 480 кг/м^3 .

2.4-11. Гетерогенный процесс описывается реакцией $A_r + B_{\text{тв}} \rightarrow R_r + S_{\text{тв}}$, в котором твердые частицы размером 12 мм за 20 мин реагируют на 75% при лимитирующей стадии внутренней диффузии.

На сколько сократится время пребывания в зоне реакции той же степени превращения, если размер частиц уменьшить в 2 раза?

2.4-12. Твердые частицы размером 6 мм реагируют по реакции $A_r + B_r = R_{\text{тв}} + S_r$ в потоке газа за 400 с на 80%. Процесс протекает во внешнедиффузионной области.

Какое должно быть время пребывания вещества в аналогичных условиях для достижения 90%-ной степени превращения, если гранулометрический состав твердой смеси следующий: 40% – частицы размером 2 мм, 50% – частицы размером 4 мм и 10% – частицы размером 6 мм?

2.4-13. Гетерогенный процесс описывается реакцией $A_r + B_{\text{тв}} \rightarrow R_r$, в котором твердые частицы размером 6 мм имеют степень превращения 95%. Константа скорости реакции – 0,8 см/с, а коэффициент массоотдачи – 0,3 см/с. Концентрация реагента А в газовом потоке – 0,02 моль/л.

Рассчитать скорость превращения газового реагента, отнесенную к единице объема твердой фазы при заданной $x_{\text{ТВ}}$.

2.4-14. В реакторе происходит процесс восстановления диоксида углерода на гранулах углерода размером 8 мм. Константа скорости реакции — 0,2 см/с, а коэффициент массоотдачи — 0,03 см/мин. При этом достигается степень превращения углерода равная 0,9.

Определить скорость превращения диоксида углерода, отнесенную к единице объема твердой фазы.

2.4-15. В реакторе осуществляется гетерогенный процесс, описываемый реакцией $A_{\text{ж}} + B_{\text{ТВ}} \rightarrow R_{\text{г}}$, в котором твердые частицы размером 10 мм имеют степень превращения 90%. Константа скорости реакции — 0,6 см/с, коэффициент массоотдачи — 0,4 см/с. В качестве жидкой фазы используется серная кислота 80%-ной концентрации, а в качестве твердой фазы — железо, плотность которого равна 7 г/см³. Концентрация $C_{A0} = 0,015$ моль/л, $C_{B0} = 0,125$ моль/л.

Рассчитать наблюдаемую скорость процесса, отнесенную к единице объема твердой фазы, если время пребывания частиц в зоне реакции равно 20 мин.

■ 2.5. ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

2.5.1. Расчетные формулы

Процесс на поверхности непористого катализатора. Реагент А из потока газа диффундирует через диффузионный пограничный слой, образуемый потоком у поверхности катализатора, и реагирует на этой поверхности подобно процессу «сжимающая сфера» (см. рис. 2.1). Продукты таким же путем отводятся от поверхности катализатора в поток.

Изотермический процесс в стационарном режиме описывается уравнением материального баланса

$$\beta(C_A - C_{A0}) = W(C_A), \quad (2.30)$$

Наблюдаемая скорость превращения $W_{\text{н}}$, т. е. зависимость скорости превращения от измеряемых, «наблюдаемых» концентраций в потоке определяется из уравнения (2.30). Для этого необходимо из этого уравнения получить зависимость $C_A(C_{A0})$ и подставить в выражение $W(C_A)$.

В случае реакции первого порядка, т. е. $W(C_A) = -kC_A$, получаем:

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k/\beta};$$

$$W_n(C) = \frac{kC_{A0}}{1 + k/\beta}.$$

Частные случаи лимитирующих стадий:
кинетическая

$$k \ll \beta, \quad C_A \approx C_{A0}, \quad W_n(C) = W_n(C_0);$$

внешнеллифузионная

$$k \gg \beta, \quad C_A \ll C_{A0}, \quad W_n(C) = -\beta C_{A0}.$$

В остальных случаях – переходный режим.

Процесс в пористом зерне катализатора. Принимаем, что перенос вещества А из потока к поверхности катализатора достаточно интенсивен, т. е. концентрации реагентов в потоке и у поверхности катализатора одинаковы. Физическая схема процесса следующая. Исходные вещества диффундируют по порам катализатора внутрь пористого зерна. Одновременно происходит превращение (протекает каталитическая реакция) на стенках пор. Поскольку размер пор много меньше размера зерна катализатора, химическое превращение можно представить как квазигомогенное диффузионно-проницаемое тело и диффузию вещества А в зерне катализатора можно характеризовать эффективным коэффициентом диффузии $D_{эф}$, а скорость реакции относить к единице объема зерна катализатора.

Предположим, что зерно катализатора – плоское тело толщиной $2R_0$ с закрытыми боковыми гранями (рис. 2.3), так что диффузия протекает только в одном направлении между противоположными гранями. Процесс описывается диффузионным уравнением с источником

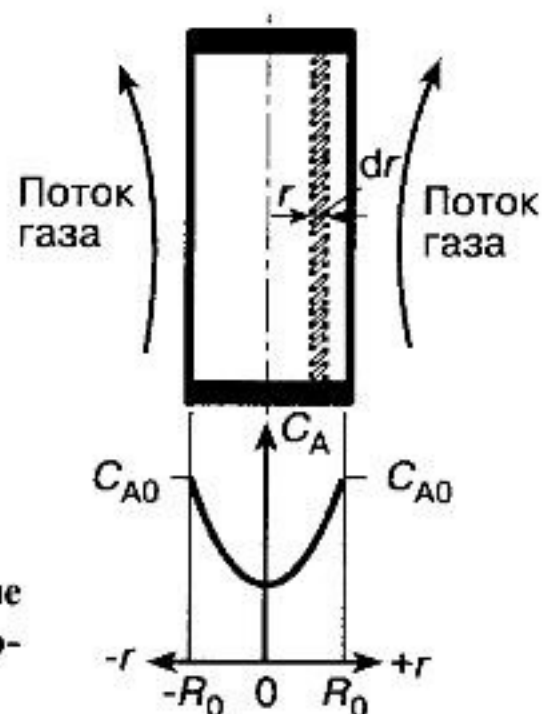


Рис. 2.3. Схема процесса в плоском пористом зерне катализатора и распределение концентрации газового компонента

вещества, записанным для одной половины зерна, поскольку последнее симметрично относительно плоскости симметрии, где находится начальная точка координаты R по толщине зерна:

$$D_{\text{эф}} \frac{d^2 C_A}{dR^2} + W(C_A) = 0 \quad (2.31)$$

с граничными условиями:

$$\frac{dC_A}{dR} = 0 \quad \text{при} \quad R = 0;$$

$$C_A = C_{A0} \quad \text{при} \quad R = R_0.$$

При рассмотрении реакции первого порядка уравнение (2.31) можно решить аналитически относительно C_A :

$$C_A = \frac{\exp(\varphi R/R_0) + \exp(-\varphi R/R_0)}{\exp(\varphi) + \exp(-\varphi)} C_{A0}.$$

Наблюдаемая скорость превращения определяется как среднееинтегральная скорость превращения в пористом зерне, отнесенная к единице объема зерна:

$$W_H = \frac{1}{R_0} \int_0^{R_0} W_H(C) dR = \frac{kC_{A0}[\exp(\varphi) - \exp(-\varphi)]}{\varphi[\exp(\varphi) + \exp(-\varphi)]} = -\frac{kC_{A0} \text{th}\varphi}{\varphi},$$

где $\text{th}\varphi = [\exp(\varphi) - \exp(-\varphi)]/[\exp(\varphi) + \exp(-\varphi)]$; $\varphi = R_0 \sqrt{k/D_{\text{эф}}}$ — определяющий параметр (модуль Зельдовича—Тилле).

Степень использования внутренней поверхности катализатора η — отношение наблюдаемой скорости превращения к скорости превращения, определенной при концентрации C_{A0} :

$$\eta = \frac{W_H(C_A)}{W(C_A)} = \frac{\text{th}\varphi}{\varphi}. \quad (2.32)$$

Точные расчеты показывают, что уравнение (2.32) с практически достаточной точностью может быть применено для зерен катализатора другой геометрической формы (отличной от плоской пластины),

если в параметре φ использовать вместо R_0 величину, равную отношению объема зерна к его наружной поверхности.

2.5.2. Примеры расчета

Пример 2.5-1. Определить изменение степени использования внутренней поверхности пористого катализатора и наблюдаемой скорости превращения при проведении реакции типа $A \rightarrow R$ на пластинчатом пористом катализаторе с толщиной пластинки равной 6 мм. Коэффициент диффузии компонента А в катализаторе не зависит от температуры и равен $0,6 \text{ см}^2/\text{с}$. Температуру изменили с 733 до 753 К, а при температуре 683 К константа скорости реакции равна $0,82 \text{ с}^{-1}$. Энергия активации данной реакции составляет 44 800 Дж/моль. Концентрация компонента А в исходном потоке (реакционной среде) остается постоянной и равной $0,035 \text{ моль/л}$.

Решение. Определяем константу скорости при температуре 733 К из уравнения

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

или

$$\ln \frac{k_{733}}{0,82} = \frac{44800}{8,31} \left(\frac{1}{683} - \frac{1}{733} \right) = 0,5384,$$

откуда $k_{733} = 1,4 \text{ с}^{-1}$.

Находим значение модуля φ :

$$\varphi = R_0 \sqrt{k/D} = 0,3 \sqrt{1,4/0,6} = 0,4582.$$

Рассчитываем значение степени использования внутренней поверхности катализатора при температуре 753 К:

$$\eta = \frac{\text{th}\varphi}{\varphi} = \frac{0,4286}{0,4582} = 0,9354.$$

Определяем наблюдаемую скорость процесса при температуре 733 К:

$$W_n(C) = \eta k C_{A0} = 0,9354 \cdot 1,4 \cdot 0,035 = 0,046 \text{ моль/(л·с)}.$$

Находим константу скорости при температуре 753 К:

$$\ln \frac{k_{753}}{0,82} = \frac{44\,800}{8,31} \left(\frac{1}{683} - \frac{1}{753} \right) = 0,753.$$

Откуда $k_{753} = 1,7 \text{ с}^{-1}$.

Рассчитываем значение модуля φ :

$$\varphi = 0,3 \sqrt{1,7/0,6} = 0,5059.$$

Определяем значение степени использования внутренней поверхности катализатора при температуре 753 К:

$$\eta = \frac{0,4692}{0,5059} = 0,9273.$$

Находим наблюдаемую скорость процесса при температуре 753 К:

$$W_n(C) = \eta k C_{A0} = 0,9273 \cdot 1,7 \cdot 0,035 = 0,059 \text{ моль/(л·с)}.$$

Вывод. При увеличении температуры процесса на 20 град степень использования внутренней поверхности катализатора уменьшается, а наблюдаемая скорость процесса возрастает.

Пример 2.5-2. Определить изменение степени использования внутренней поверхности пористого катализатора и наблюдаемой скорости превращения при проведении реакции типа $A \rightarrow R$, если сферический пористый катализатор диаметром 12 мм заменить пластинчатым катализатором с толщиной пластинки 2 мм. Коэффициент диффузии компонента А в катализаторе равен $0,4 \text{ см}^2/\text{с}$. Реакцию проводят при температуре 745 К, а константа скорости, с^{-1} , реакции описывается уравнением $k = 3,2 \cdot 10^6 \exp(-8600/T)$. Концентрация компонента А в исходном потоке (реакционной среде) остается постоянной и равной $0,025 \text{ моль/л}$.

Решение. Определяем константу скорости при температуре 745 К:

$$k = 3,2 \cdot 10^5 \exp(-8600/745) = 3,1 \text{ с}^{-1}.$$

Рассчитываем приведенный радиус для сферического катализатора:

$$R_{\text{пр}} = \frac{V}{S} = \frac{(4/3)\pi R^3}{4\pi R^2} = \frac{R}{3} = \frac{6}{3} = 2 \text{ мм}.$$

Находим модуль φ :
для сферического катализатора

$$\varphi = R_{\text{пр}} \sqrt{k/D_{\text{эф}}} = 0,2 \sqrt{3,1/0,4} = 0,5567;$$

для пластинчатого катализатора

$$\varphi = R_{\text{пр}} \sqrt{k/D_{\text{эф}}} = 0,1 \sqrt{3,1/0,4} = 0,2783.$$

Рассчитываем изменение степени использования внутренней поверхности катализатора:

$$\eta_{\text{сф}}/\eta_{\text{пл}} = \frac{\text{th}\varphi_{\text{сф}}/\varphi_{\text{сф}}}{\text{th}\varphi_{\text{пл}}/\varphi_{\text{пл}}} = \frac{0,5055/0,5567}{0,2713/0,2783} = 0,908/0,9749 = 0,93.$$

Степень использования внутренней поверхности пластинчатого катализатора больше, чем сферического при заданных размерах.

Определяем наблюдаемую скорость процесса на сферическом катализаторе:

$$W_{\text{н}}(C) = \eta k C_A = 0,908 \cdot 3,1 \cdot 0,025 = 0,07 \text{ моль/(л·с)}.$$

Находим наблюдаемую скорость процесса на пластинчатом катализаторе

$$W_{\text{н}}(C) = \eta k C_A = 0,9749 \cdot 3,1 \cdot 0,025 = 0,0755 \text{ моль/(л·с)}.$$

Наблюдаемая скорость процесса на пластинчатом катализаторе выше, чем на сферическом.

Пример 2.5-3. Определить, как изменятся степень использования внутренней поверхности пористого катализатора и наблюдаемая скорость превращения при проведении реакции типа $A \rightarrow R$ на пластинчатом пористом катализаторе с толщиной пластинки 4 мм, если взять катализатор сферический диаметром 5 мм. Коэффициент диффузии компонента А в катализаторе не зависит от формы и равен $0,07 \text{ см}^2/\text{с}$. Реакцию проводят при температуре 433 К, а при температуре 480 К константа скорости реакции равна $1,82 \text{ с}^{-1}$. Энергия активации данной реакции составляет 44 800 Дж/моль. Концентрация компонента А в исходном потоке (реакционной среде) остается постоянной и равной $0,015 \text{ моль/л}$.

Решение. Определяем константу скорости при температуре 433 К согласно уравнению Аррениуса, т.е. запишем два уравнения Аррениуса для различных температур:

$$1,82 = k_0 \exp[-44\,800/(8,314 \cdot 480)];$$

$$k_{433} = k_0 \exp[-44\,800/(8,314 \cdot 433)].$$

Решая эти два уравнения, находим константу скорости реакции при температуре 433 К: $k_{433} = 0,538 \text{ с}^{-1}$.

Находим приведенный радиус для сферической частицы катализатора:

$$R_{\text{пр}} = \frac{V}{S} = \frac{(4/3)\pi R^3}{4\pi R^2} = \frac{1}{3} R = \frac{1}{3} \cdot 2,5 = 0,83 \text{ мм.}$$

Определяем значения модуля Зельдовича—Тилле и степень использования внутренней поверхности зерен катализатора различной формы:

$$\varphi_{\text{пр}} = R_0 \sqrt{k/D_{\text{эф}}} = 0,2 \sqrt{0,538/0,07} = 0,557;$$

$$\eta_{\text{пл}} = \text{th}\varphi/\varphi = 0,52/0,557 = 0,934;$$

$$\varphi_{\text{сф}} = R_0 \sqrt{k/D_{\text{эф}}} = 0,083 \sqrt{0,538/0,07} = 0,23;$$

$$\eta_{\text{сф}} = \text{th}\varphi/\varphi = 0,226/0,23 = 0,983.$$

Рассчитываем изменение степени использования внутренней поверхности зерен катализатора:

$$\eta_{\text{сф}}/\eta_{\text{пл}} = 0,983/0,934 = 1,05.$$

Степень использования внутренней поверхности сферической формы катализатора приведена выше.

Находим изменение наблюдаемой скорости превращения компонента А на катализаторах различной формы:

$$\frac{W_{\text{н сф}}}{W_{\text{н пл}}} = \frac{kC_A \eta_{\text{сф}}}{kC_A \eta_{\text{пл}}} = \frac{\eta_{\text{сф}}}{\eta_{\text{пл}}} = \frac{0,983}{0,934} = 1,05.$$

Наблюдаемая скорость возрастет и приблизится к скорости процесса, протекающего в кинетическом режиме.

2.5.3. Задачи

2.5-1. Рассчитать и построить зависимость степени использования внутренней поверхности пористого катализатора от модуля Зельдовича—Тилле.

2.5-2. Степень использования внутренней поверхности катализатора равна 0,7. Размер пластинчатого зерна катализатора составляет 6 мм.

Определить эффективный коэффициент диффузии и область протекания процесса при проведении каталитической реакции типа $A \rightarrow R$ с константой скорости $0,12 \text{ с}^{-1}$.

2.5-3. Каталитическая реакция типа $A \rightarrow R$ проводится на пластинчатых зернах катализатора размером 3 мм. Константа скорости равна $1,85 \text{ с}^{-1}$. Эффективный коэффициент диффузии составляет $0,06 \text{ см}^2/\text{с}$.

Определить степень использования внутренней поверхности катализатора и область протекания процесса.

2.5-4. Как изменится скорость каталитического процесса и степень использования внутренней поверхности пористого катализатора в виде пластин размером $2R_0 = 5 \text{ мм}$, если понизить температуру с 560 до 500 К? Реакция первого порядка с константой скорости, с^{-1} , определяемой уравнением $k = 3,5 \cdot 10^6 \exp(-7600/T)$. Эффективный коэффициент диффузии остается неизменным и равным $0,7 \text{ см}^2/\text{с}$.

2.5-5. Проводится реакция первого порядка на пористом катализаторе пластинчатого типа с толщиной пластины 4 мм. Константа скорости реакции равна $0,3 \text{ с}^{-1}$. Эффективный коэффициент диффузии составляет $0,5 \text{ см}^2/\text{с}$. Как изменится наблюдаемая скорость процесса и степень использования внутренней поверхности катализатора, если взять катализатор с толщиной пластинки 6 мм?

2.5-6. Как изменится скорость каталитического процесса и степень использования внутренней поверхности пористого катализатора в виде пластин размером $2R_0 = 5 \text{ мм}$, если понизить температуру с 560 до 500 К? Реакция первого порядка с константой скорости, с^{-1} , определяемой уравнением $k = 3,5 \cdot 10^6 \exp(-7600/T)$. Эффективный коэффициент диффузии остается неизменным и равным $0,7 \text{ см}^2/\text{с}$.

2.5-7. Как изменится наблюдаемая скорость каталитического процесса и степень использования внутренней поверхности сферического катализатора радиусом 8 мм, если температуру изменить с 559 К до 653 К? Реакция первого порядка. Константа скорости, с^{-1} , определяется уравнением $k = 4,2 \cdot 10^6 \exp(-8200/T)$. Эффективный коэффициент диффузии равен $0,6 \text{ см}^2/\text{с}$ и не зависит от температуры,

2.5-8. Определить изменение степени использования внутренней поверхности пористого катализатора и скорости реакции при проведении реакции первого порядка типа $A \rightarrow R$ при изменении температу-

ры с 700 до 600 К и его формы с пластинчатой ($2R_0 = 4$ мм) на таблетированную ($2R_0 = 4$ мм, $H = 1/3D$). Эффективный коэффициент диффузии равен $0,02 \text{ см}^2/\text{с}$, константа скорости реакции при температуре 810 К составляет $3,2 \text{ с}^{-1}$, энергия активации данной реакции — $36\,700 \text{ Дж/моль}$.

2.5-9. Определить изменение степени использования внутренней поверхности пористого катализатора и скорости реакции при проведении реакции первого порядка типа $A \rightarrow R$, если сферический катализатор диаметром 6 мм заменить пластинчатым, с размером пластины $2R_0 = 4$ мм. Эффективный коэффициент диффузии равен $0,3 \text{ см}^2/\text{с}$, константа скорости реакции при температуре 700 К составляет $0,82 \text{ с}^{-1}$.

2.5-10. Определить изменение степени использования внутренней поверхности пористого катализатора и скорости реакции при проведении реакции первого порядка типа $A \rightarrow R$ на сферическом катализаторе диаметром 6 мм при изменении температуры с 603 до 703 К. Эффективный коэффициент диффузии равен $0,09 \text{ см}^2/\text{с}$, константа скорости реакции при температуре 653 К составляет $1,52 \text{ с}^{-1}$, энергия активации данной реакции — $56,56 \text{ кДж/моль}$.

2.5-11. Разложение газового компонента А на твердом катализаторе протекает по схеме $2A \rightarrow R + S$. Рассчитать объем катализатора, необходимый для переработки $250 \text{ м}^3/\text{ч}$ исходной смеси, содержащей 70% компонента А и 30% инерта при температуре 473 К и давлении $15 \cdot 10^5 \text{ Па}$ с заданной степенью превращения 0,9, если на катализаторе объемом $0,1 \text{ м}^3$ при подаче $10 \text{ м}^3/\text{ч}$ чистого компонента А при температуре 473 К и давлении $8 \cdot 10^5 \text{ Па}$ достигается степень превращения 0,6.

2.5-12. На непористом катализаторе протекает реакция первого порядка. Константа скорости, отнесенная к единице объема катализатора, при температуре 500 К равна $1,5 \text{ с}^{-1}$. Энергия активации реакции составляет 84 кДж/моль . Коэффициент массоотдачи из потока газовой фазы к поверхности катализатора равен $2,5 \text{ м/с}$ и не зависит от температуры.

Построить зависимость $\ln k_n = f(1/T)$ в интервале температур 450–800 К, определить область протекания процесса и как будет изменяться наблюдаемая энергия активации данной реакции.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

■ 3.1. ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС В ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

Процессы, протекающие при постоянной температуре, называются изотермическими. При расчете изотермического процесса в химическом реакторе используются балансовые уравнения массы.

3.1.1. Расчетные формулы

Проточный реактор идеального смешения (РИС-п). В проточном реакторе исходные вещества постоянно подаются в реактор, а продукты отводятся из него. Процесс протекает в стационарном состоянии. В *режиме идеального смешения* химический состав, температура, давление и другие параметры, характеризующие свойства реакционной массы, имеют одинаковые значения во всех точках реактора. Уравнение материального баланса для компонента А смеси имеет вид

$$V_0 C_{A0} - V_0 C_A = W_A(C) v_p$$

или

$$\frac{V_0 C_A - V_0 C_{A0}}{v_p} = W_A(C). \quad (3.1)$$

Если объем реакционной смеси не меняется в результате протекающей реакции, то уравнение (3.1) преобразуется к виду

$$\frac{C_A - C_{A0}}{\tau} = W_A(C)$$

или

$$C_{A0} \frac{x_A}{\tau} = -W_A(C), \quad (3.2)$$

где C_A — концентрация компонента А в смеси; τ — условное время пребывания в зоне реакции.

Условное время пребывания в зоне реакции

$$\tau = v_p / V_0. \quad (3.3)$$

Здесь используется объем смеси V_0 при нормальных условиях, потому условное время реакции не совпадает со средним временем пребывания, которое определяется уравнением, подобным (3.3), но объем потока берется при рабочих условиях.

В табл. 3.1 сведены расчетные уравнения для реактора непрерывного действия, работающего в режиме идеального смешения при проведении в нем простых обратимых и необратимых, а также сложных хи-

Таблица 3.1. Расчетные уравнения
для реактора идеального смешения непрерывного действия

Реакция	Кинетическая модель $r(C)$	Расчетные уравнения
$A \rightarrow R$	kC_A	$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{kC_A} = \frac{x_A}{k(1 - x_A)}$ $C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k\tau}; \quad x_A = \frac{k\tau}{1 + k\tau}$
$A \rightarrow R$	kC_A^n ($n \neq 1$)	$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{kC_A^n} = \frac{x_A}{kC_{A0}^{n-1}(1 - x_A)^n}$
$A + B \rightarrow R$	$kC_A C_B$ ($C_{B0}/C_{A0} = b, C_{A0} \neq C_{B0}$)	$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{kC_A(C_{B0} - C_{A0} + C_A)}$ $\tau = \frac{x_A}{kC_{A0}(1 - x_A)(b - x_A)}$
$A \rightleftharpoons R$	$kC_A - k'C_R$ ($C_{R0} = 0$)	$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{kC_A - k'(C_{A0} - C_A)}$ $\tau = \frac{x_A}{k - (k + k')x_A}$ $x_A = \frac{k\tau}{1 + (k + k')\tau}$

Таблица 3.1 (окончание)

Реакция	Кинетическая модель $r(C)$	Расчетные уравнения
$A \rightarrow R \rightarrow S$	$k_1 C_A$ $k_1 C_A - k_2 C_R$ $K_2 C_R$	$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{k C_A} = \frac{x_A}{k(1 - x_A)}$ $C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k\tau}; \quad x_A = \frac{k\tau}{1 + k\tau}$ $C_R = \frac{k_1 \tau C_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$ $C_S = \frac{k_1 \tau^2 C_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}$ $\tau_{R_{\max}} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}}$
$A \rightarrow R$ $A \rightarrow S$	$(k_1 + k_2) C_A$	$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{(k_1 + k_2) C_A} = \frac{x_A}{(k_1 + k_2)(1 - x_A)}$ $C_A = \frac{C_{A0}}{1 + (k_1 + k_2)\tau};$ $x_A = \frac{(k_1 + k_2)\tau}{1 + (k_1 + k_2)\tau}$ $C_R = \frac{k_1 \tau C_{A0}}{1 + (k_1 + k_2)\tau}$ $C_S = \frac{k_2 \tau C_{A0}}{1 + (k_1 + k_2)\tau}$

мических реакций (различные виды зависимостей $W_A(C)$), когда массовая плотность смеси остается постоянной.

При других кинетических зависимостях решение уравнения (3.2) возможно графически или с использованием ЭВМ.

Реактор идеального вытеснения (РИВ). Реакционная смесь движется в режиме идеального вытеснения, если скорости всех элементов смеси в произвольном сечении реактора равны между собой (поршневой режим), т. е. отсутствует осевое перемешивание, а радиальное перемешивание считается идеальным.

Уравнение материального баланса для модели идеального вытеснения имеет вид

$$\frac{dN_A}{dv_p} = W_A, \quad \text{при } v_p = 0 \quad N_A = N_{A0}.$$

Если объемный расход реакционной смеси V_0 — величина постоянная, тогда уравнение (3.3) можно преобразовать в следующее выражение:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = W_A, \quad (3.4)$$

$$\text{при } \tau = 0 \quad C_A = C_{A0}. \quad (3.5)$$

Дифференциальное уравнение (3.4) с начальным условием (3.5) для некоторых видов простых химических реакций имеет аналитическое решение. В табл. 3.2 приведены решения уравнения (3.4) как расчетные формулы для реактора, работающего в режиме идеального вытес-

Таблица 3.2. Расчетные уравнения для реактора идеального вытеснения

Реакция	Кинетическая модель $r(C)$	Расчетные уравнения
$A \rightarrow R$	kC_A	$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x_A}$ $C_A = C_{A0} \exp(-k\tau); x_A = 1 - \exp(-k\tau)$
$A \rightarrow R$	kC_A^n $(n \neq 1)$	$\tau = \frac{C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n}}{k(n-1)}$ $\tau = \frac{C_{A0}^{1-n}}{k(n-1)} [(1-x_A)^{1-n} - 1]$
$A + B \rightarrow R$	$kC_A C_B$ $(C_{B0}/C_{A0} = b, C_{A0} \neq C_{B0})$	$\tau = \frac{1}{k(C_{B0} - C_{A0})} \ln \frac{C_B C_{A0}}{C_{B0} C_A}$ $\tau = \frac{1}{kC_{A0}(b-1)} \ln \frac{b-x_A}{b(1-x_A)}$
$A \rightleftharpoons R$	$kC_A - k'C_R$ $(C_{R0} \neq 0)$	$C_A = \frac{k_1}{k_1 + k'} C_{A0} \left[\frac{k_1}{k'} + e^{-(k_1 + k')\tau} \right]$ $x_A = \frac{k_1}{k_1 + k'} [1 - e^{-(k_1 + k')\tau}]$

Таблица 3.2 (окончание)

Реакция	Кинетическая модель $r(C)$	Расчетные уравнения
$A \rightarrow R \rightarrow S$	$k_1 C_A$ $k_1 C_A - k_2 C_R$ $K_2 C_R$	$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x_A}$ $C_A = C_{A0} \exp(-k\tau); x_A = 1 - \exp(-k\tau)$ $C_R = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_{A0} (e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau})$ $\tau_{R_{\max}} = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2}$
$A \rightarrow R$ $A \rightarrow S$	$(k_1 + k_2) C_A$	$\tau = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{1}{1-x_A}$ $C_A = C_{A0} \exp[-(k_1 + k_2)\tau]$ $x_A = 1 - \exp[-(k_1 + k_2)\tau]$ $C_R = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_{A0} (1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau})$ $C_S = \frac{k_2}{k_1 + k_2} C_{A0} (1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau})$

нения при проведении в нем необратимых химических реакций, когда реакционный объем остается в процессе реакции постоянным

Реактор идеального смешения периодического действия (РИС-п). Реакторы этого типа состоят из резервуара и смесительного устройства, где компоненты смеси могут хорошо перемешиваться и реагировать между собой в течение определенного периода времени. Очевидно, что протекающий в нем процесс – нестационарный, и уравнение материального баланса имеет вид

$$\frac{1}{v_p} \frac{dN_A}{dt} = W_A, \quad \text{при } t=0 \quad N_A = N_{A0}. \quad (3.6)$$

Если объем реакционной смеси в процессе реакции остается постоянным, тогда уравнение (3.6) преобразовывается к следующему виду:

$$\frac{dC_A}{dt} = W_A, \quad \text{при } t = 0 \quad C_A = C_{A0}.$$

При замене условного времени пребывания реагентов τ в табл. 3.2 на время t можно использовать эту таблицу и при расчетах реакторов периодического действия.

3.1.2. Примеры расчетов

Пример 3.1-1. Проводится жидкофазная реакция первого порядка $A \rightarrow R$ с константой скорости равной $0,45 \text{ мин}^{-1}$. Объемный расход реагента составляет 30 л/мин .

Сравнить степень превращения вещества A , достигаемую в реакторе смешения и вытеснения объемом 150 л каждый.

Решение. Степень превращения исходного вещества для реакции первого порядка в реакторе смешения непрерывного действия определяется формулой $x_A = k\tau/(1 + k\tau)$ (см. табл. 3.1), а в реакторе вытеснения — $x_A = 1 - \exp(-k\tau)$ (см. табл. 3.2).

Рассчитываем время пребывания как отношение объема реактора к объемному расходу реагента. Поскольку объемы реактора смешения и вытеснения равны, время пребывания в обоих реакторах будет одинаковым:

$$\tau = v_p/V_0 = 150/30 = 5 \text{ мин.}$$

Определяем степень превращения в реакторе смешения:

$$x_A = \frac{k\tau}{1 + k\tau} = \frac{0,45 \cdot 5}{1 + 0,45 \cdot 5} = 0,69.$$

Находим степень превращения в реакторе вытеснения:

$$x = 1 - \exp(-0,45 \cdot 5) = 0,89.$$

Следовательно, при проведении простой реакции в реакторе смешения и в реакторе вытеснения равных объемов степень превращения в реакторе вытеснения больше, чем в реакторе смешения. Реактор вытеснения более предпочтителен.

Пример 3.1-2. Жидкофазный процесс описывается простой реакцией первого порядка $A \rightarrow R$ с константой скорости равной $0,12 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация вещества A в исходном потоке равна 3 кмоль/м^3 , требуемая степень превращения вещества A — $0,85$.

Определить, какое количество вещества A можно переработать за 1 ч в реакторе идеального смешения объемом $0,8 \text{ м}^3$.

Решение. Аналогичные задачи целесообразнее всего решать по предлагаемому алгоритму.

1. Записывается формула, по которой можно найти ответ на поставленный в задаче вопрос,

$$N_{A0} = V_0 C_{A0}$$

и выясняется, что известно, а что необходимо найти. В данной задаче C_{A0} известно, V_0 нужно найти.

2. Записывается формула, по которой можно рассчитать V_0 (из уравнения (3.3)),

$$V_0 = v_p / \tau$$

и вновь выясняется, что известно, а что необходимо найти. По условию задачи v_p известно, τ нужно найти.

3. Записывается базовое уравнение для реактора смешения, которое связывает изменение концентрации в реакторе, время пребывания и кинетическое уравнение реакции,

$$\frac{C_A - C_{A0}}{\tau} = W_A(C, T).$$

4. Записывается кинетическое уравнение реакции

$$W_A(C, T) = -kC_A.$$

5. Записывается значение C_A , выраженное через C_{A0} и степень превращения: $C_A = C_{A0}(1 - x_A)$.

После записи алгоритма расчета проводится численное вычисление всех значений, начиная с п. 5 и заканчивая п. 1: $C_A = 3(1 - 0,85) = 0,45$ кмоль/м³. Решаем уравнение п. 3 относительно τ :

$$\tau = \frac{x_A}{k(1 - x_A)} = \frac{0,85}{0,12(1 - 0,85)} = 47,22 \text{ мин};$$

$$V_0 = v_p / \tau = 0,8 / 47,22 = 0,0169 \text{ м}^3/\text{мин} = 1,014 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$$N_{A0} = V_0 C_{A0} = 1,016 \cdot 3 = 3,048 \text{ кмоль/ч}.$$

Пример 3.1-3. Жидкофазная обратимая реакция второго порядка $2A \rightleftharpoons R + S$ имеет константу скорости прямой реакции $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ и константу равновесия $K_p = 9$. Объемный расход вещества А с концентрацией $C_{A0} = 1,5$ кмоль/м³ равен 4,8 м³/ч. Требуемая степень превращения вещества А составляет 80% равновесной.

Определить необходимый объем реактора идеального смешения для проведения данного процесса.

Решение. Запишем алгоритм решения.

Объем реактора определяем по уравнению (3.3):

$$V_p = V_0 \tau.$$

Условное время пребывания τ находим из базового уравнения для реактора смешения

$$\frac{C_A - C_{A0}}{\tau} = W_A(C, T).$$

Кинетическое уравнение скорости превращения записываем согласно стехиометрическому уравнению

$$W_A(C, T) = -k_1 C_{A0}^2 (1 - x_A)^2 + k_{-1} C_R C_S.$$

Концентрации продуктов R и S определяем согласно уравнению

$$C_R = C_S = \frac{1}{2} C_{A0} x_A.$$

С учетом вышеизложенного выражаем τ из базового расчетного уравнения для РИС-н:

$$\tau = \frac{x_A}{k_1 C_{A0} (1 - x_A)^2 - \frac{1}{4} k_{-1} C_{A0} x_A^2}.$$

Константу скорости обратной реакции выражаем из K_p и константы скорости превращения вещества A по прямой реакции: $k_{-1} = k_1 / K_p$; $k_1 = 0,22 \cdot 10^{-3}$.

Степень превращения вещества A определяем согласно условию задачи $x_A = 0,8 x_{A, \text{равн}}$.

Выражаем константу равновесия согласно уравнению (2.18):

$$K_p = \frac{C_{R, \text{равн}} C_{S, \text{равн}}}{(C_{A, \text{равн}})^2} = \frac{\left(\frac{1}{2} C_{A0} x_{A, \text{равн}}\right)^2}{(C_{A0} (1 - x_A))^2} = \frac{(x_{A, \text{равн}})^2}{4(1 - x_{A, \text{равн}})^2}.$$

Решаем последнее уравнение относительно $x_{A, \text{равн}}$: $x_{A, \text{равн}} = 0,85$;

$$x_A = 0,8 x_{A, \text{равн}} = 0,68;$$

$$\tau = \frac{0,68}{2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5(1 - 0,68)^2 - 0,22 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 0,68^2 \cdot \frac{1}{4}} = 0,7 \text{ ч};$$

$$v_p = V_0 \tau = 4,8 \cdot 0,7 = 3,36 \text{ м}^3.$$

Пример 3.1-4. Жидкофазный процесс, описываемый реакцией второго порядка типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости равной $2,3 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$, протекает в реакторе идеального смешения объемом $0,4 \text{ м}^3$. Объемный расход исходной смеси с концентрацией реагента $C_{A0} = 0,5 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ равен $3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Определить производительность реактора по продукту R и рассчитать объем реактора идеального вытеснения для полученной производительности.

Решение. Определим время пребывания в реакторе смешения:

$$\tau_{pc} = v_p / V_0 = (0,4/3,6) \cdot 60 = 6,7 \text{ мин.}$$

Из базового уравнения для реактора смешения

$$\frac{C_A - C_{A0}}{\tau} = W_A(C, T),$$

где $W_A(C, T) = -kC_A^2$, находим значение $C_A = 0,15 \text{ кмоль}/\text{м}^3$.

Рассчитываем степень превращения вещества A:

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = \frac{0,5 - 0,15}{0,5} = 0,7.$$

Находим производительность реактора смешения по продукту R:

$$N_R = V_0 C_{A0} x_A / \nu_A = 3,6 \cdot 0,5 \cdot 0,7 / 2 = 0,63 \text{ кмоль}/\text{ч}.$$

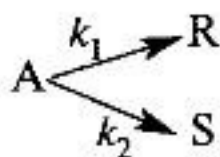
Рассчитываем время пребывания в реакторе идеального вытеснения (см. табл. 3.2) для достижения степени превращения такой же как в реакторе идеального смешения по формуле (см. табл. 3.1)

$$\tau_{\text{РИВ}} = \frac{x_A}{k C_{A0} (1 - x_A)} = \frac{0,7}{2,3 \cdot 0,5 \cdot (1 - 0,7)} = 2,03 \text{ мин.}$$

Определяем объем реактора вытеснения по формуле

$$v_{\text{РИВ}} = V_0 \tau_{\text{РИВ}} = (3,6 \cdot 2,03) \cdot 1000 / 60 = 121,8 \text{ л}.$$

Пример 3.1-5. Процесс описывается параллельной реакцией типа



с константами скоростей $k_1 = 0,28$ л/(моль·мин) и $k_2 = 0,12$ л/(моль·мин). Объемный поток с концентрацией вещества А 1,6 моль/м³ равен 100 л/мин.

Определить объем реактора смешения и достигаемую степень превращения вещества А при условии, что производительность по продукту R составляет 4,8 кмоль/ч.

Решение. Производительность по продукту R составляет 4,8 кмоль/ч или 80 моль/мин. Следовательно, концентрация вещества R в выходном потоке будет равна производительности по веществу R, деленной на объемный поток реакционной смеси: $C_R = 80/100 = 0,8$ моль/л.

Скорость изменения концентрации вещества R в реакторе смешения

$$C_R/\tau = k_1 C_A^2 \quad \text{или} \quad C_A^2 = C_R/(k_1 \tau).$$

Из базового уравнения для реактора смешения

$$\frac{C_A - C_{A0}}{\tau} = W_A(C, T),$$

где $W_A(C, T) = -(k_1 + k_2)C_A^2$, и с учетом полученного выражения для C_A^2 запишем:

$$C_A - C_{A0} = -(k_1 + k_2)\tau C_R/(\tau k_1) \quad \text{или} \quad C_A - C_{A0} = -(k_1 + k_2)C_R/k_1.$$

Следовательно,

$$C_A = C_{A0} - (k_1 + k_2)C_R/k_1 = 1,6 - (0,28 + 0,12) \cdot 0,8/0,28 = 0,46 \text{ моль/л};$$

$$x_A = (C_{A0} - C_A)/C_{A0} = (1,6 - 0,46)/1,6 = 0,7.$$

Базовое уравнение для реактора смешения решаем относительно τ :

$$\tau = \frac{C_A - C_{A0}}{-(k_1 + k_2)C_A^2} = \frac{0,46 - 1,6}{-(0,28 + 0,12) \cdot 0,46^2} = 13,5 \text{ мин.}$$

Определяем объем реактора:

$$V_p = V_0 \tau = 100 \cdot 13,5 = 1350 \text{ л.}$$

Пример 3.1-6. Жидкофазный процесс описывается сложной реакцией типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 5 \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 1,8 \text{ мин}^{-1}$. Исходная концентрация вещества А равна 4,8 моль/л. Объемный расход смеси составляет 18 м³/ч.

Рассчитать объем реактора смешения для получения максимального количества продукта R, селективность и производительность по продукту R.

Решение. График изменения концентрации промежуточного продукта R от времени проведения указанной реакции имеет максимум. Для получения максимального количества продукта R необходимо выводить реакционную массу из реакционной зоны в момент, когда концентрация вещества R максимальна, что соответствует оптимальному времени пребывания в реакционной зоне.

Для определения оптимального времени пребывания необходимо найти функцию $C_R = f(\tau)$, взять производную по τ , приравнять ее нулю: $f'(\tau) = 0$ и решить относительно τ .

Из базового уравнения для реактора смешения для продукта R

$$\frac{C_R + C_{R0}}{\tau} = W_R(C, T),$$

где $W_R(C, T) = k_1 C_A - k_2 C_R$, и при условии, что $C_{R0} = 0$, получаем

$$C_R = \frac{k_1 \tau C_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}.$$

Оптимальное время пребывания реакционной массы в зоне реакции определяется формулой (см. табл. 3.1)

$$\tau_{\text{opt}} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} = \frac{1}{\sqrt{5 \cdot 1,8}} = 0,33 \text{ мин.}$$

Рассчитываем степень превращения вещества А по формуле (см. табл. 3.1)

$$x_A = \frac{k_1 \tau}{1 + k_1 \tau} = \frac{5 \cdot 0,33}{1 + 5 \cdot 0,33} = 0,62.$$

Определяем концентрацию продукта R на выходе из реактора:

$$C_R = \frac{k_1 \tau_{\text{opt}} C_{A0}}{(1 + k_1 \tau_{\text{opt}})(1 + k_2 \tau_{\text{opt}})} =$$

$$= \frac{5 \cdot 0,33 \cdot 4,8}{(1 + 5 \cdot 0,33)(1 + 1,8 \cdot 0,33)} = 1,86 \text{ моль/л.}$$

Находим производительность по продукту R:

$$N_R = V_0 C_R = 18 \cdot 1,86 = 33,48 \text{ кмоль/ч.}$$

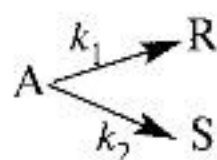
Рассчитываем объем реактора смешения:

$$V_{\text{РИС}} = V_0 \tau_{\text{opt}} = 18 \cdot 0,33 \cdot 1000/60 = 99 \text{ л.}$$

Определяем селективность по продукту R:

$$S_R = \frac{N_R}{N_{A0} x_A} = \frac{33,48}{18 \cdot 4,8 \cdot 0,62} = 0,625.$$

Пример 3.1-7. Процесс описывается параллельной реакцией типа



с константами скоростей $k_1 = 0,3 \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 0,2 \text{ мин}^{-1}$. Объемный поток равен $6 \text{ м}^3/\text{ч}$. Процесс проводится в реакторе вытеснения объемом 300 л . Концентрация продукта R на выходе из реактора равна $2,5 \text{ кмоль/м}^3$.

Определить мольную нагрузку на реактор по веществу A и степень его превращения в реакторе.

Решение. Мольная нагрузка на реактор

$$N_{A0} = V_0 C_{A0}.$$

Неизвестную концентрацию вещества A на входе в реактор можно определить из уравнения

$$C_R = k_1 / (k_1 + k_2) C_{A0} [1 - \exp(-(k_1 + k_2)\tau)].$$

Находим время пребывания:

$$\tau = V_{\text{РИВ}} / V_0 = (300/6)(60/1000) = 3 \text{ мин.}$$

Рассчитываем концентрацию вещества A на входе в реактор:

$$C_{A0} = \frac{C_R}{\frac{k_1}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)\tau]\}} =$$

$$= \frac{2,5}{\frac{0,3}{0,3 + 0,2} \{1 - \exp[-(0,3 + 0,2)3]\}} = 5,43 \text{ кмоль/м}^3.$$

Находим мольную нагрузку на реактор:

$$N_{A0} = V_0 C_{A0} = 6 \cdot 5,43 = 32,58 \text{ кмоль/ч.}$$

Определяем концентрацию вещества А на выходе из реактора исходя из базового уравнения для реактора вытеснения:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -(k_1 + k_2)C_A.$$

Интегрируя это уравнение и решая относительно C_A , получаем

$$C_A = C_{A0} e^{-(k_1 + k_2)\tau} = 5,43 e^{-(0,3 + 0,2)3} = 1,21.$$

Рассчитываем степень превращения вещества А:

$$x_A = (C_{A0} - C_A)/C_{A0} = (5,43 - 1,21)/5,43 = 0,78.$$

3.1.3. Задачи

3.1-1. Проводится жидкофазная реакция первого порядка $A \rightarrow R$. Константа скорости реакции равна $0,45 \text{ мин}^{-1}$. Объемный расход реагента составляет 30 л/мин .

Определить степень превращения вещества А в реакторах РИС-н и РИВ объемом 150 л каждый.

3.1-2. Жидкофазная обратимая реакция $2A \rightleftharpoons R$ проводится в РИС-н объемом $2,6 \text{ м}^3$. Константа скорости прямой реакции $k_1 = 31,4 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{мин})$, обратной — $k_2 = 2 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация исходного вещества $0,6 \text{ моль/л}$. Требуемая степень превращения $x_A = 0,8$.

Определить производительность реактора по продукту R.

3.1-3. В реакторе протекает реакция второго порядка $2A \rightarrow R$ с константой скорости реакции равной $2,8 \cdot 10^{-1} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Начальная кон-

центрация вещества А на входе в реактор равна 0,85 моль/л, степень превращения вещества А – 0,9.

Определить, какое количество вещества А можно переработать в РИС-н объемом 2 м³ и в РИВ объемом 0,6 м³.

3.1-4. Жидкофазная обратимая реакция второго порядка $A + B = R + S$ проводится в реакторе идеального смешения объемом 40 л. Константа скорости прямой реакции $k_1 = 1,8$ л/(моль·мин), обратной – $k_2 = 0,8$ л/(моль·мин). Вещества А и В подаются отдельно в стехиометрическом соотношении. Концентрации веществ в индивидуальных потоках равны 0,5 моль/л.

Определить, какое количество веществ А и В перерабатывается за 1 ч, если степень превращения вещества А составляет 0,85 от равновесной.

3.1-5. В жидкофазном процессе протекает реакция второго порядка $2A \rightarrow R$ с константой скорости реакции равной 2,3 л/(моль·мин). Объемный расход смеси с концентрацией исходного реагента $C_{A0} = 0,5$ кмоль/м³ равен 3,6 м³/ч.

Определить производительность РИС-н объемом 0,4 м³ по продукту R. Рассчитать объем РИВ для полученной производительности.

3.1-6. В реакторе периодического действия при проведении реакции получены следующие результаты:

Время, с	20	40	80	120	180
x_A	0,1	0,2	0,4	0,6	0,9

Используя данные результаты, сравнить эффективность РИВ и РИС-н для степени превращения 0,8.

3.1-7. Жидкофазный процесс, описываемый реакцией первого порядка $A \rightarrow R$, проводится в реакторе идеального смешения, время пребывания в котором составляет 360 с. Объемный расход исходного вещества равен 4 м³/ч. Концентрация вещества А $C_{A0} = 2$ кмоль/м³.

Рассчитать производительность по продукту R, если известно, что за 120 с в реакторе периодического действия в продукт превращается 40% исходного вещества.

3.1-8. Жидкофазный процесс описывается простой реакцией первого порядка $A \rightarrow R$ с константой скорости реакции $k = 0,45$ мин⁻¹. Объемный расход вещества А составляет 30 л/мин.

Определить степени превращения вещества А в РИС-н и РИВ объемом по 145 л.

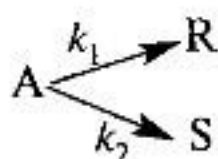
3.1-9. Реактор периодического действия за 8 ч работы производит 4,75 кмоль продукта. Для того чтобы загрузить реактор и нагреть до температуры реакции, требуется 0,2 ч, а чтобы выгрузить продукт и подготовить реактор к следующему циклу, — 0,8 ч.

Определить необходимый объем реактора, если 90% поступающего в реактор исходного реагента с концентрацией 8 моль/л подвергается превращению, константа скорости реакции $k = 0,003 \text{ мин}^{-1}$.

3.1-10. Жидкофазный процесс описывается простой реакцией первого порядка с константой скорости равной $0,12 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация вещества А в исходном потоке равна 3 кмоль/м^3 . Требуемая степень превращения вещества А $x_A = 0,85$.

Определить, какое количество вещества А можно переработать за 1 ч в реакторе идеального смешения и реакторе идеального вытеснения объемом $0,8 \text{ м}^3$.

3.1-11. В реакторе периодического действия при изотермическом режиме работы и без изменения массовой плотности реакционной смеси проводят параллельную реакцию первого порядка



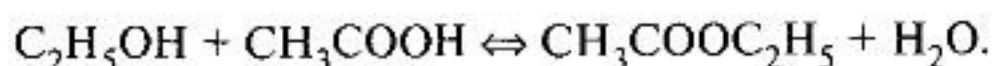
Через 50 мин после начала реакции 90% исходного вещества разложилось. Получившийся продукт содержит на 1 моль продукта S 9,1 моль продукта R. На начало реакции продукты R и S отсутствовали.

Определить константы скоростей реакций.

3.1-12. Жидкофазная реакция $A + B \rightarrow R$ проводится в непрерывном реакторе смешения. Константа скорости реакции $k = 0,005 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$. Потоки веществ А и В подаются в реактор отдельно с равными объемными скоростями. Концентрации веществ в индивидуальных потоках соответственно $C_A = 2,4 \text{ моль/л}$, $C_B = 3,6 \text{ моль/л}$. Необходимая степень превращения вещества А равна 80%.

Определить допустимый расход веществ А и В в час.

3.1-13. Производство этилацетата описывается химическим уравнением



Константа скорости прямой реакции равна $7,9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$, константа равновесия при температуре реакции — 2,9. Водный раствор

реакционной смеси содержит 25% массовых долей кислоты, 46% массовых долей спирта и не содержит эфира. Требуемая степень превращения кислоты составляет 35%.

Рассчитать объем трубчатого реактора для производства 25 т/сут этилацетата, принимая, что плотность реакционной смеси остается постоянной и равной 1020 кг/м^3 .

3.1-14. Жидкофазная реакция $2A \rightarrow R + S$ имеет константу скорости $0,38 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$. Объемный расход исходного вещества A с концентрацией $C_{A0} = 0,4 \text{ моль/л}$ составляет 40 л/мин .

Определить объемы реакторов РИС-н и РИВ при проведении процесса до степеней превращения $0,3; 0,5; 0,7; 0,9$.

3.1-15. Жидкофазная необратимая реакция первого порядка проводится в реакторе смешения периодического действия без изменения массовой плотности реагирующих веществ. Продукты реакции в исходном растворе отсутствуют. За время $t = 120 \text{ с}$ в целевой продукт превращается 20% исходного вещества.

Определить степень превращения в непрерывном реакторе смешения при времени пребывания 360 мин .

3.1-16. Жидкофазная необратимая реакция первого порядка имеет константу скорости $0,45 \text{ мин}^{-1}$. Объемный расход реагента A с концентрацией $C_{A0} = 1,6 \text{ моль/л}$ составляет $3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Определить производительность по продукту R в реакторе идеального смешения и реакторе идеального вытеснения, если их объемы равны 145 л .

3.1-17. Жидкофазная реакция $A \rightarrow 2R$ имеет константу скорости реакции равную $3,8 \text{ ч}^{-1}$. Объемный расход исходного вещества составляет $33,5 \text{ м}^3/\text{ч}$. Концентрация $C_{A0} = 0,8 \text{ моль/л}$.

Рассчитать суточную производительность по продукту R для реактора смешения объемом 4 м^3 .

3.1-18. Жидкофазная обратимая реакция второго порядка $2A \rightarrow R + S$ имеет константу скорости прямой реакции $k = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ и константу равновесия $K_p = 9$. Объемный расход исходного вещества с концентрацией $C_{A0} = 1,5 \text{ моль/л}$ составляет $4,8 \text{ м}^3/\text{ч}$, требуемая степень превращения вещества A — 80% равновесной степени превращения.

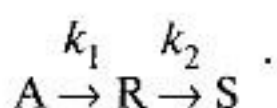
Определить необходимые объемы реакторов идеального смешения и идеального вытеснения для проведения данного процесса.

3.1-19. Жидкофазная реакция $A + B \rightleftharpoons R + S$ с константой скорости прямой реакции $k_1 = 1,8$ л/(моль·мин) и константой скорости обратной реакции $k_{-1} = 0,8$ л/(моль·мин) проводится в реакторе идеального смешения объемом 40 л. Потоки веществ А и В подаются в реактор отдельно с равными концентрациями: $C_A = C_B = 0,8$ моль/л. Вещества А и В в реакторе находятся в стехиометрическом соотношении. Требуемая степень превращения вещества А $x_A = 0,9 x_{A, \text{равн}}$. Рассчитать объемный расход реагентов.

3.1-20. Жидкофазная реакция $2A \rightarrow R$ с константой скорости реакции равной $0,4 \text{ мин}^{-1}$ проводится в реакторе идеального смешения объемом $0,5 \text{ м}^3$. Объемный расход вещества А составляет 20 л/мин.

Определить, какую степень превращения можно достигнуть в этих условиях, и рассчитать объем реактора идеального вытеснения для достижения той же степени превращения и производительность по продукту R.

3.1-21. В непрерывном реакторе идеального смешения осуществляется жидкофазный процесс, описываемый последовательной реакцией

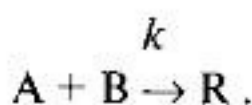


Константы скоростей реакций $k_1 = 0,6 \text{ ч}^{-1}$, $k_2 = 0,8 \text{ ч}^{-1}$. Объемный расход реакционной смеси равен $2,4 \text{ м}^3/\text{ч}$. Исходные концентрации веществ соответственно: $C_{A0} = 5$ моль/л, $C_{R0} = C_{S0} = 0$.

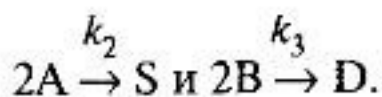
Рассчитать необходимый объем реактора для получения максимального выхода целевого продукта R, степень превращения исходного вещества А, селективность и выход по целевому продукту, суточную производительность по продукту R.

3.1-22. По условию задачи 3.1-21 рассчитать необходимый объем реактора идеального вытеснения, степень превращения по веществу А, селективность, выход целевого продукта и производительность аппарата по целевому продукту R.

3.1-23. В проточном реакторе идеального смешения проводится реакция

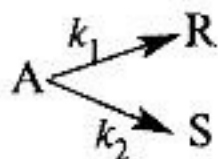


Однако вещества А и В склонны к полимеризации, описываемой уравнениями:



Определить оптимальное соотношение веществ А и В в реакторе для получения максимального выхода целевого продукта R.

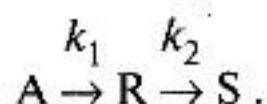
3.1-24. Жидкофазный процесс описывается сложной параллельной реакцией



Объемный расход вещества А с концентрацией $C_{A0} = 0,8$ кмоль/м³ равен 2,4 л/мин. Требуемая степень превращения $x_A = 0,85$.

Выбрать тип реактора, рассчитать его объем, интегральную селективность и производительность по целевому продукту R, если: 1) $k_1 = 1,5$ мин⁻¹; $k_2 = 4$ мин⁻¹; 2) $k_1 = 4$ мин⁻¹; $k_2 = 1,5$ мин⁻¹.

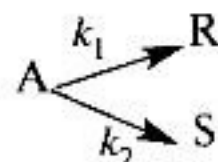
3.1-25. Жидкофазный процесс описывается сложной последовательной реакцией



Константы скоростей реакций $k_1 = 2$ с⁻¹; $k_2 = 0,8$ с⁻¹. Исходная концентрация вещества А равна 1,8 моль/л. Объемный расход $V_0 = 1,2$ м³/ч.

Рассчитать объем реактора идеального смешения для получения $C_{R,max}$, селективность и производительность по продукту R.

3.1-26. Жидкофазный процесс описывается реакцией



Константы скоростей реакций $k_1 = 3,8$ мин⁻¹; $k_2 = 1,5$ мин⁻¹. Исходная концентрация вещества А равна 1,4 моль/л. Требуемая степень превращения $x_A = 0,9$.

Определить, какое количество вещества А можно переработать в РИС-н объемом 0,6 м³ и в РИВ объемом 0,2 м³. Рассчитать селективность и производительность по целевому продукту R.

3.1-27. Газофазная необратимая реакция второго порядка $A \rightarrow 3R$ исследовалась в опытном реакторе, представляющем собой трубу длиной 1,8 м и диаметром 2,54 см. Реакцию изучали при температуре 350 °С под давлением $4,9 \cdot 10^5$ Па. Расход исходной смеси газа составлял $31 \cdot 10^{-5}$ м³/с. При этих условиях была достигнута степень превращения $x_A = 0,6$. Промышленный процесс проводят при температуре 350 °С и давлении $2,45 \cdot 10^6$ Па. Мощность промышленной установки по газу составляет $2,35 \cdot 10^{-2}$ м³/с. Исходная газовая смесь содержит 50% вещества А и 50% инерта. Требуемая степень превращения 0,8.

Определить, какое количество труб указанного размера должен иметь промышленный реактор.

3.1-28. Газофазный процесс, описываемый простой необратимой реакцией $2A \rightarrow 3R + S$ первого порядка, проводится при температуре 457 °С и давлении $9,81 \cdot 10^5$ Па. Константа скорости равна $1,25 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹, скорость подачи исходного реагента — $2,5 \cdot 10^{-3}$ кмоль/с, требуемая степень превращения 0,9.

Определить объем реактора идеального вытеснения для проведения данного процесса.

3.1-29. Газофазная реакция $A \rightarrow S$ осуществляется в реакторе идеального вытеснения до степени превращения равной 0,9. Константа скорости реакции $k = 2,3 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹. В реактор подается исходный реагент А в количестве $2 \cdot 10^{-4}$ кмоль/с при температуре 227 °С и давлении $9,8 \cdot 10^4$ Па.

Рассчитать требуемый объем реактора.

3.1-30. Определить объем реактора идеального вытеснения для проведения процесса разложения фосфина. Реакция $2PH_3 = 2P(r) + 3H_2$ протекает по первому порядку.

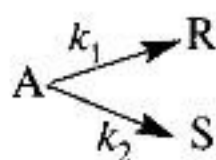
Процесс проводится под давлением $4,51 \cdot 10^5$ Па и при температуре 377 °С. Расход фосфина составляет $5,03 \cdot 10^{-4}$ кмоль/с. Константа скорости реакции равна $2,78 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹.

Газовая постоянная $R = 0,804 \cdot 10^4$ Па·м³/(кмоль·град). Требуемая степень превращения фосфина равна 0,8.

3.1-31. Реакция метана с серой $CH_4 + 2S_2 = CS_2 + 2H_2S$ проводится при температуре 873 К и атмосферном давлении в реакторе идеального вытеснения. Расход серы в общем количестве газа, подаваемого в реактор, в 2 раза больше, чем расход метана. Константа скорости реакции $k = 11,9$ м³/(моль·ч).

Определить время пребывания реакционной смеси в реакторе для достижения степени превращения метана равной 0,7.

3.1-32. Для реакции



с константами $k_1 = 2 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 0,7 \text{ с}^{-1}$ требуется определить:

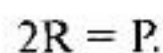
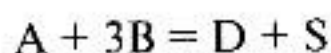
1) количество молей продуктов R и S, образовавшихся на 1 моль введенного реагента A для реактора идеального вытеснения и реактора идеального смешения, если степень превращения исходного реагента для обоих реакторов равна 0,95;

2) время пребывания, необходимое для достижения указанной степени превращения в реакторе каждого типа.

3.1-33. Жидкофазный процесс, описываемый обратимой реакцией второго порядка $A + B \rightleftharpoons R + S$ с константами скорости прямой $k_1 = 22 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$ и обратной $k_2 = 2 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$ реакций, проводится в РИС-н объемом $0,5 \text{ м}^3$. Потoki веществ A и B подаются в реактор раздельно с равными концентрациями: $C_{A,\text{исх}} = C_{B,\text{исх}}$. После взаимного разбавления потоков концентрация $C_{A0} = 1,6 \text{ кмоль}/\text{м}^3$, а соотношение концентраций $C_{A0} : C_{B0} = 1 : 1,5$. Процесс проводится до $x_B = 0,6$.

Определить объемные потоки исходных веществ и производительность по продукту R. Рассчитать производительность системы, состоящей из трех реакторов указанного объема, соединенных последовательно, при достижении заданной степени превращения.

3.1-34. Жидкофазный процесс описывается сложной реакцией



Исходная смесь, в которой отсутствуют продукты реакций, подается с объемным расходом $5 \cdot 10^{-3} \text{ л}/\text{с}$ и концентрацией вещества A $C_{A0} = 10 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. На выходе из реактора концентрации $C_B = 2$, $C_A = 5$, $C_R = 1$, $C_S = 3 \text{ кмоль}/\text{м}^3$.

Определить расход реагента B.

3.1-35 Процесс описывается реакцией второго порядка типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Исходная концентрация вещества A в потоке равна $0,8 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Требуемая степень превращения по веществу A составляет 0,85.

Определить часовую производительность по продукту R в реакторе вытеснения объемом $0,6 \text{ м}^3$ и в реакторе смешения объемом 2 м^3 .

3.1-36. Жидкофазный процесс описывается сложной последовательной реакцией типа $A \rightarrow R \rightarrow S$. Константы скоростей реакций $k_1 = 2 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 0,8 \text{ с}^{-1}$. Исходная концентрация вещества A равна $1,8 \text{ моль/л}$. Объемный расход вещества A составляет $18 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Рассчитать объем реактора смешения для получения максимального количества вещества R, селективность и производительность по продукту R.

3.1-37. Жидкофазная реакция типа $A \rightarrow 2R$ имеет константу скорости равную $0,12 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация вещества A равна $3,0 \text{ моль/л}$. Реакция осуществляется в реакторе вытеснения объемом $0,3 \text{ м}^3$. Заданная степень превращения вещества A составляет $0,88$.

Рассчитать производительность по продукту R.

3.1-38. Жидкофазная реакция типа $A \rightarrow 2R$ имеет константу скорости равную $3,8 \text{ ч}^{-1}$. Объемный расход исходного вещества с концентрацией $0,8 \text{ моль/л}$ составляет $14,5 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Рассчитать суточную производительность по продукту R для реактора смешения объемом 4 м^3 .

3.1-39. Жидкофазная реакция $2A \rightarrow R + S$ имеет константу скорости $0,38 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$. Объемный расход исходного вещества A с концентрацией $C_{A0} = 0,4 \text{ моль/л}$ равен 40 л/мин .

Определить объемы реактора смешения и реактора вытеснения при проведении процесса до степени превращения вещества A равной $0,9$.

3.1-40. Жидкофазный процесс описывается реакцией первого порядка с константой скорости $0,12 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация вещества A в исходном потоке равна 3 кмоль/м^3 . Требуемая степень превращения вещества A составляет $0,88$.

Определить, какое количество вещества A можно переработать в реакторе идеального смешения объемом $3,6 \text{ м}^3$.

3.1-41. Процесс описывается реакцией второго порядка с константой скорости равной $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Исходная концентрация вещества A составляет $0,6 \text{ моль/л}$, объемный расход вещества A — $3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Определить производительность реактора смешения объемом $0,4 \text{ м}^3$ по продукту R.

3.1-42. Процесс описывается реакцией второго порядка с константой скорости $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Исходная концентрация вещества А составляет 0,6 моль/л, объемный расход вещества А — $3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Определить производительность реактора вытеснения объемом 200 л по продукту R.

3.1-43. Процесс описывается реакцией первого порядка типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Исходная концентрация вещества А составляет 1,6 моль/л, объемный расход вещества А — $3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$. Заданная степень превращения по веществу А равна 0,86.

Определить производительность реактора вытеснения по продукту R и его объем.

3.1-44. Процесс описывается реакцией первого порядка типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Исходная концентрация вещества А составляет 1,6 моль/л, заданная степень превращения по веществу А — 0,86. Объем реактора смешения равен $0,3 \text{ м}^3$.

Определить, какое количество вещества А можно переработать за сутки.

3.1-45. Процесс описывается обратимой реакцией первого порядка типа $A \rightleftharpoons 2R$ с константами скоростей $k_1 = 2,4 \text{ ч}^{-1}$ (прямой реакции), $k_2 = 0,4 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{ч})$ (обратной). Исходная концентрация вещества А составляет 1,6 моль/л. Заданная степень превращения вещества R равна 0,9 равновесной. Объем реактора смешения составляет $0,3 \text{ м}^3$.

Определить производительность реактора по веществу R за сутки.

3.1-46. Процесс описывается обратимой реакцией первого порядка типа $2A \rightleftharpoons R$ с константами скоростей: прямой $k_1 = 61,4 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{ч})$ и обратной $k_2 = 2,4 \text{ ч}^{-1}$ реакций. Исходная концентрация вещества А составляет 1,4 моль/л, заданная степень его превращения — 0,8 равновесной. Объем реактора смешения равен $0,22 \text{ м}^3$.

Определить производительность реактора по веществу R за час.

3.1-47. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости равной $0,6 \text{ мин}^{-1}$. Заданная степень превращения вещества А составляет 0,85, исходная концентрация вещества А — 1,8 моль/л, производительность реактора по продукту R — $5,8 \text{ кмоль}/\text{ч}$.

Определить требуемый объем реактора вытеснения.

3.1-48. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости равной $0,24 \text{ мин}^{-1}$. Заданная степень превращения вещества А

составляет 0,8, исходная концентрация вещества А — 1,8 кмоль/м³, производительность реактора по продукту R — 5,8 кмоль/ч.

Определить требуемый объем реактора смешения и объемный расход исходной смеси.

3.1-49. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости равной 0,64 л/(моль·мин). Заданная степень превращения вещества А составляет 0,8, исходная концентрация вещества А — 1,8 кмоль/м³, производительность реактора по продукту R — 3,8 кмоль/ч.

Определить требуемый объем реактора смешения.

3.1-50. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости равной 0,24 л/(моль·мин). Исходная концентрация вещества А составляет 1,8 кмоль/м³, производительность реактора по продукту R — 3,8 кмоль/ч, концентрация продукта R на выходе — 0,8 моль/л.

Определить требуемый объем реактора вытеснения и получаемую степень превращения вещества А.

3.1-51. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости равной 0,24 л/(моль·мин). Исходная концентрация вещества А составляет 1,8 кмоль/м³. Процесс проводится в реакторе вытеснения объемом 0,8 м³. Объемный расход вещества А равен 1,8 м³/ч.

Определить производительность реактора по продукту R.

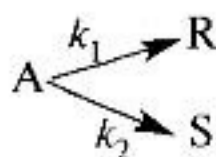
3.1-52. Процесс описывается реакцией типа $A + B \rightarrow R$ с константой скорости равной 0,54 л/(моль·мин⁻¹). Объемные потоки вещества А с концентрацией 1,8 моль/л и вещества В с концентрацией 2,7 моль/л соответственно равны 100 и 80 л/мин. Производительность реактора по продукту R составляет 8,64 кмоль/ч, концентрация продукта R на выходе — 0,8 моль/л.

Определить требуемый объем реактора смешения.

3.1-53. Процесс описывается реакцией типа $A + B \rightarrow R$ с константой скорости равной 0,28 л/(моль·мин). Объемные потоки вещества А с концентрацией 1,6 моль/л и вещества В с концентрацией 2,0 моль/л равны 100 л/мин. Процесс проводится в реакторе смешения объемом 1,2 м³.

Определить производительность реактора по продукту R.

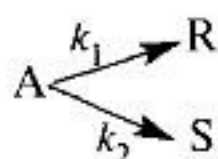
3.1-54. Процесс описывается параллельной реакцией типа



с константами скоростей $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1}$ л/(моль·мин) и $k_2 = 0,12$ л/(моль·мин). Объемный поток вещества А с концентрацией 1,6 моль/л равен 100 л/мин, объем реактора смешения — 1,2 м³.

Определить производительность реактора и селективность процесса по веществу R.

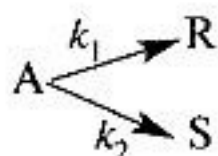
3.1-55. Процесс описывается параллельной реакцией типа



с константами скоростей $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1}$ л/(моль·мин) и $k_2 = 0,12$ л/(моль·мин). Объемный поток вещества А с концентрацией 1,6 моль/л равен 100 л/мин, объем реактора вытеснения — 0,4 м³.

Определить производительность реактора по продукту R и селективность процесса по веществу S.

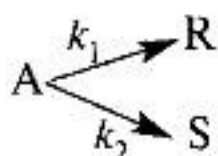
3.1-56. Процесс описывается параллельной реакцией типа



с константами скоростей $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1}$ мин⁻¹ и $k_2 = 0,12$ мин⁻¹. Объемный поток вещества А с концентрацией 1,6 моль/л равен 100 л/мин. Процесс проводится в реакторе вытеснения.

Определить объем реактора и концентрацию вещества S при условии, что производительность по продукту R составляет 4,8 кмоль/ч.

3.1-57. Процесс описывается параллельной реакцией типа



с константами скоростей $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1}$ л/(моль·мин) и $k_2 = 0,12$ л/(моль·мин). Объемный поток вещества А с концентрацией 1,6 моль/л равен 100 л/мин. Процесс проводится в реакторе смешения.

Определить объем реактора и достигаемую в нем степень превращения вещества А при условии, что производительность по продукту R составляет 4,8 кмоль/ч.

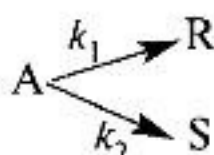
3.1-58. Процесс описывается параллельной реакцией типа



с константами скоростей $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1}$ л/(моль·мин) и $k_2 = 0,12$ л/(моль·мин). Поток вещества А поступает с концентрацией 1,6 моль/л. Процесс проводится в реакторе вытеснения объемом 140 л. Степень превращения вещества А составляет 0,7.

Определить производительность реактора по продукту R.

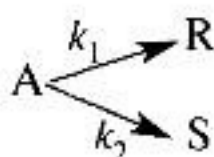
3.1-59. Процесс описывается параллельной реакцией типа



с константами скоростей $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1}$ л/(моль·мин) и $k_2 = 0,12$ л/(моль·мин). Поток вещества А поступает с концентрацией 1,6 моль/л. Процесс проводится в реакторе смешения объемом 200 л. Степень превращения вещества А составляет 0,8.

Определить допустимый расход вещества А.

3.1-60. Процесс описывается параллельной реакцией типа



с константами скоростей $k_1 = 1,8 \cdot 10^{-1}$ л/(моль·мин) и $k_2 = 0,06$ л/(моль·мин). Объемный поток вещества А равен 250 л/мин. Процесс проводится в реакторе смешения объемом 250 л. Концентрация вещества R на выходе из реактора равна 1,2 моль/л.

Определить концентрацию вещества А на входе в реактор и степень превращения вещества А.

3.1-61. Процесс описывается последовательной реакцией типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 1,8 \cdot 10^{-1}$ л/(моль·мин) и $k_2 = 0,06$ л/(моль·мин). Объемный поток вещества А равен 40 л/мин. Процесс проводится в реакторе смешения объемом 60 л. Концентрация вещества А на входе в реактор равна 2,4 моль/л.

Определить концентрации веществ на выходе из реактора.

3.1-62. Процесс описывается последовательной реакцией типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 1,8 \cdot 10^{-1}$ л/(моль·мин) и $k_2 = 0,06$ л/(моль·мин). Объемный поток вещества А равен 40 л/мин. Процесс проводится в реакторе смешения объемом 260 л. Концентрация вещества А на входе в реактор составляет 2,4 моль/л.

Определить производительность реактора по продукту R, степень превращения вещества А и селективность по продукту R.

3.1-63. Процесс описывается последовательной реакцией типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 2,4 \cdot 10^{-1}$ л/(моль·мин) и $k_2 = 0,18$ л/(моль·мин). Объемный поток вещества А равен 3,6 м³/ч. Процесс проводится в реакторе смешения объемом 240 л. Концентрация вещества А на входе в реактор составляет 3,4 моль/л.

Определить концентрации всех веществ на выходе из реактора, степень превращения вещества А и селективность по продукту R.

3.1-64. Процесс описывается последовательной реакцией типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 1,2$ мин⁻¹ и $k_2 = 0,6$ мин⁻¹. Объемный поток вещества А равен 3,6 м³/ч. Процесс проводится в реакторе вытеснения объемом 120 л. Концентрация вещества А на входе в реактор составляет 2,4 моль/л.

Определить концентрации всех веществ на выходе из реактора, степень превращения вещества А и селективность по продукту S.

3.1-65. Процесс описывается последовательной реакцией типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 1,2 \cdot 10^{-1}$ л/(моль·мин) и $k_2 = 0,8$ л/(моль·мин). Объемный поток вещества А равен 3,6 м³/ч. Концентрация вещества А на входе в реактор составляет 3,4 моль/л, а степень его превращения – 0,48.

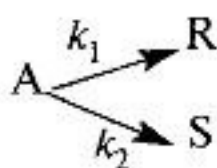
Определить концентрации веществ R и S на выходе из реактора и объем реактора смешения.

3.1-66. В непрерывном реакторе смешения проводится последовательная реакция типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 0,5$ ч⁻¹ и $k_2 = 0,8$ ч⁻¹. Исходная концентрация вещества А равна 5 кмоль/м³. Продукты R и S на входе в реактор отсутствуют.

Рассчитать необходимый объем реактора смешения для максимального выхода целевого продукта R, степень превращения исходного реагента, селективность и выход по целевому продукту, если объемный расход составляет 2,4 м³/ч.

3.1-67. По условию задачи 3.1-66 рассчитать необходимый объем реактора вытеснения, степень превращения вещества А, селективность и выход целевого продукта.

3.1-68. Жидкофазный процесс описывается сложной параллельной реакцией



с константами скоростей соответственно k_1 и k_2 . Объемный расход вещества А с концентрацией 0,8 моль/л равен 14,4 м³/ч. Требуемая степень превращения вещества А составляет 0,9.

Выбрать тип реактора для максимального получения продукта R, рассчитать его объем и производительность по продукту R, если:

- 1) $k_1 = 1,5 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 4 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$;
- 2) $k_1 = 4 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$, $k_2 = 1,5 \text{ с}^{-1}$.

3.1-69. Жидкофазный процесс описывается сложной последовательной реакцией типа $\text{A} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{S}$ с константами скоростей реакций $k_1 = 2 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 0,8 \text{ с}^{-1}$. Исходная концентрация вещества А составляет 1,8 моль/л. Объемный расход вещества А равен 18 м³/ч.

Рассчитать объем реактора вытеснения для получения максимального количества вещества R, селективность и производительность по продукту R.

3.1-70. Жидкофазная реакция типа $\text{A} \rightarrow 2\text{R}$ имеет константу скорости равную 3,8 ч⁻¹. Объемный расход исходного вещества с концентрацией 0,8 моль/л составляет 14,5 м³/ч.

Рассчитать суточную производительность по продукту R для реактора смешения объемом 4 м³.



3.2. НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС В ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

В неизотермическом режиме температура в реакторе изменяется вследствие выделения (поглощения) тепла реакции и теплообмена с посторонним теплоносителем. При расчете процесса в химическом реакторе в неизотермическом режиме используются балансовые уравнения массы и тепла.

3.2.1. Расчетные формулы

Проточный реактор идеального смешения. Неизотермический процесс в проточном реакторе идеального смешения описывается системой уравнений:

$$\frac{C_A - C_{A0}}{\tau} = W(C_A, T); \quad (3.7)$$

$$\frac{T - T_0}{\tau} = \frac{Q_p}{c_p} r(C_A, T) - \frac{K_T F_T}{c_p V_p} (T - T_x). \quad (3.8)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (3.8) описывает влияние на температуру процесса выделения теплоты реакции, второе — теплообмен с посторонним теплоносителем с температурой T_x через поверхность F_T .

Уравнения (3.7) и (3.8) имеют нелинейную зависимость от концентрации C_A и температуры T , и данную систему уравнений необходимо решать численными методами.

При адиабатическом протекании процесса в реакторе существует связь между температурой и степенью превращения:

$$T - T_0 = \frac{C_{A0} Q_p}{c_p} x_A. \quad (3.9)$$

Реактор идеального вытеснения. Рассмотрим химический процесс в реакторе, работающем в режиме идеального вытеснения с учетом теплообмена. Уравнения, описывающие данный процесс, — обыкновенные дифференциальные уравнения первого порядка:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = W(C_A, T); \quad (3.10)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{Q_p}{c_p} r(C_A, T) - \frac{K_T F_T}{c_p V_p} (T - T_x), \quad (3.11)$$

$$\text{при } \tau = 0 \quad C_A = C_{A0}, \quad T = T_0.$$

Уравнения (3.10) и (3.11) являются нелинейными дифференциальными уравнениями и аналитически в общем виде не решаются.

Температура и степень превращения связаны линейной зависимостью (3.9), если процесс протекает адиабатически.

Реактор идеального смешения периодического действия. Уравнения, описывающие изотермический процесс в химическом реакторе периодического действия, совпадают с уравнениями (3.10) и (3.11), если в них условное время контакта реагентов заменить на время процесса t .

Устойчивость стационарных режимов химических реакторов. Стационарный режим работы реактора *устойчив*, если возникшее в некоторый момент времени малое возмущение параметра химического процесса (концентрации, температуры, давления и т.д.) после устранения причины, вызывающей возмущение, постепенно исчезает и исходный стационарный режим работы восстанавливается. Если же отклонения от стационарного режима работы реактора увеличиваются во времени, то данный *режим неустойчив*.

Рассмотрим устойчивость стационарного адиабатического процесса в проточном реакторе идеального смешения. В этом случае отсутствует теплообмен с посторонним теплоносителем, и уравнения (3.7) и (3.8) преобразуются следующим образом:

$$C_{A0}x_A = \tau r(x_A, T); \quad (3.12)$$

$$T - T_0 = \frac{Q_p}{c_p} \tau r(x_A, T). \quad (3.13)$$

Пусть $x_A(T)$ — решение уравнения (3.12), выражающее x_A как функцию T при фиксированном τ . Тогда в общем случае зависимость правой части уравнения (3.13) от температуры T имеет вид кривой q_p (рис. 3.1).

Левая часть уравнения (3.13) — прямая q_T , и точки A, B, C пересечения q_p и q_T определяют три стационарных режима. Физически это означает, что скорость тепловыделения q_p в результате реакции (правая часть уравнения (3.13)), равна скорости поглощения теплоты q_T при

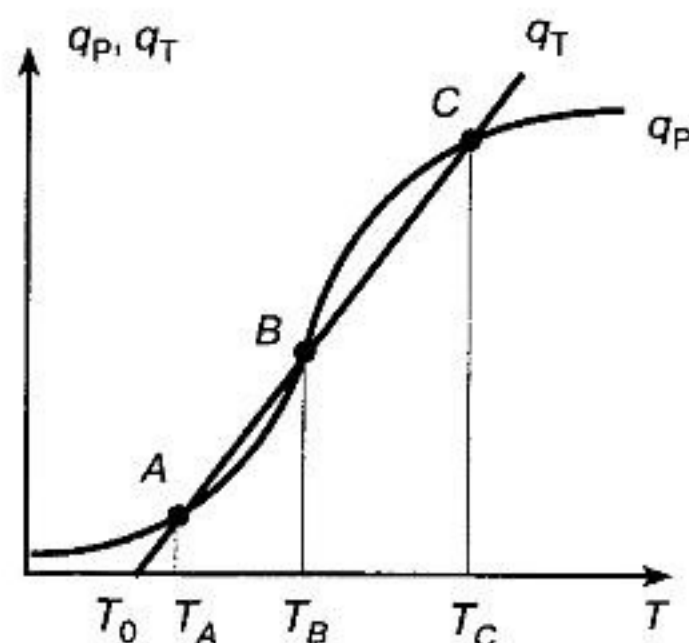


Рис. 3.1. Зависимость тепловыделения q_p и теплоотвода q_T от температуры T : A и C — устойчивые режимы, B — неустойчивый режим

нагревании реагирующей смеси от исходной температуры T_0 до температуры T , представленной левой частью уравнения (3.13), т.е. $q_p = q_T$.

Низкотемпературный режим A и высокотемпературный режим C являются устойчивыми, а промежуточный режим B неустойчив. Из рис. 3.1 видно, что для устойчивости стационарного режима необходимо, чтобы наклон прямой q_T был больше наклона кривой q_p в точке пересечения, т.е. скорость поглощения теплоты должна преобладать над скоростью тепловыделения.

3.2.2. Примеры расчета

Пример 3.2-1. В реакторе идеального смешения объемом $0,3 \text{ м}^3$ проводится экзотермическая реакция первого порядка $A \rightarrow R + Q_p$. Константа скорости реакции, мин^{-1} , описывается уравнением $k = 103 \exp[-20000/(RT)]$. Тепловой эффект реакции составляет 9637 кДж/кмоль . Плотность реакционной массы не зависит от степени превращения и равна 420 кг/м^3 . Удельная теплоемкость раствора составляет $3,98 \text{ кДж/(кг·К)}$. Раствор реагента A подается с концентрацией 6 кмоль/м^3 в количестве $0,6 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Рассчитать, при какой температуре следует подавать исходный раствор компонента A в реактор, работающий в адиабатическом режиме, чтобы температура в нем не превышала 60°C .

Решение. Находим константу скорости реакции при заданной температуре 333 K :

$$k = 10^3 \exp[-20000/(8,31 \cdot 333)] = 0,726 \text{ мин}^{-1}.$$

Согласно уравнению (3.9) можно определить температуру исходного раствора

$$T_0 = T - \frac{C_{A0} Q_p}{c_p} x_A.$$

Для нахождения x_A воспользуемся формулой

$$x_A = \frac{k\tau}{1 + k\tau}.$$

Определяем τ как отношение объема реактора к объемному расходу реакционной смеси:

$$\tau = 0,3/0,6 = 0,5 \text{ ч} = 30 \text{ мин}$$

и находим

$$x_A = \frac{0,72 \cdot 30}{1 + 0,72 \cdot 30} = 0,956.$$

Определяем адиабатический разогрев:

$$\Delta T_{ад} = \frac{Q_p C}{C_p \rho} = \frac{2300 \cdot 6}{0,95 \cdot 420} = 34,6 \text{ град.}$$

Определяем температуру исходной смеси:

$$T_0 = T - \Delta T_{ад} x_A = 333 - 34,6 \cdot 0,956 = 299,9 \text{ К.}$$

Пример 3.2-2. Определить температуру проведения реакции и степень превращения, которые будут достигнуты, если реакцию $A \rightarrow R + Q_p$ проводить в адиабатическом режиме в реакторе идеального смешения объемом $0,05 \text{ м}^3$. Объемный расход реагента А с концентрацией $2,29 \text{ кмоль/м}^3$ равен $1,75 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{с}$, константа скорости реакции, с^{-1} , описывается уравнением $k = 1,3 \cdot 10^{13} \exp[-85300/(RT)]$. Тепловой эффект реакции равен $2,8 \cdot 10^7 \text{ Дж/кмоль}$. Плотность реакционной смеси равна 729 кг/м^3 , а теплоемкость — $2400 \text{ Дж/(кг·град)}$ и не зависят от температуры. Температура входящего потока составляет 295 К .

Решение. При адиабатическом протекании процесса в реакторе существует связь между температурой и степенью превращения:

$$T - T_0 = \frac{C_{A0} Q_p}{c_p} x_A,$$

где

$$\frac{C_{A0} Q_p}{c_p} = \Delta T_{ад}$$

и, следовательно, степень превращения можно выразить как функцию температуры:

$$x_A = (T - T_0) / \Delta T_{ад}. \quad (a)$$

С другой стороны, для реактора смешения степень превращения тоже может быть выражена как некая функция температуры:

$$x_A = \frac{k(T) \tau}{1 + k(T) \tau}. \quad (b)$$

Определяем $\Delta T_{ад} = 2,8 \cdot 10^7 \cdot 2,29 / (2400 \cdot 729) = 36,8 \text{ град}$. Находим $\tau = 50 / 1,75 = 28,6 \text{ с}$.



Рис. 3.2. К примеру 3.2-2

Так как уравнение (a) — линейное, а уравнение (b) — экспоненциальное, их совместное решение возможно графически. В диапазоне температур от 320 до 330 К:

Температура, К	320	322	324	326	328	329	330
Константа скорости, с^{-1}	0,170	0,208	0,252	0,307	0,372	0,408	0,449
$k\tau/(1 + k\tau)$	0,830	0,856	0,878	0,898	0,914	0,921	0,928
x_A	0,679	0,734	0,788	0,842	0,897	0,924	0,851

Точка пересечения графиков уравнений (a) и (b) (рис. 3.2) дает решение задачи: $x_A = 0,917$ и $T = 328$ К.

Если графики уравнений (a) и (b) построить в более широком интервале температур (рис. 3.3), то видно, что полученное решение отвечает единственному стационарному режиму. Если температуру входа уменьшить, то при $T_0 = \text{К}$ (штриховая линия) будут существовать три стационарных режима.

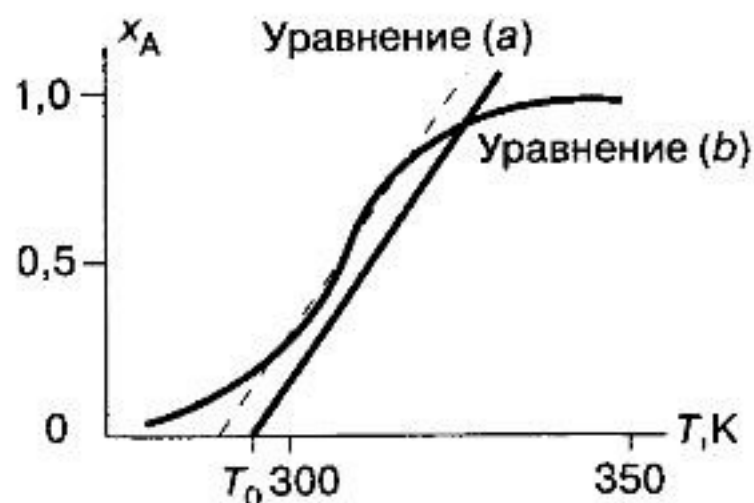


Рис. 3.3. К примеру 3.2-2

Пример 3.2-3. Экзотермическая реакция $A \rightarrow R + Q_p$ проводится в непрерывном адиабатическом реакторе идеального смешения. Тепловой эффект реакции равен 128 кДж/моль. Исходная концентрация вещества А составляет 0,25 молярной доли. Теплоемкость реакционной смеси постоянна и равна 2,42 кДж/(моль·К). Требуемая степень превращения вещества А составляет 0,95.

Определить температуру реакционной смеси на входе в реактор, если зависимость $x_A = f(T)$ представлена нижеприведенными данными:

$T, ^\circ\text{C}$	20	30	40	50	60	70	80	90	100
x_A	0,05	0,08	0,18	0,30	0,56	0,80	0,89	0,93	0,96

Отвечает ли полученный результат устойчивому режиму работы адиабатического реактора идеального смешения?

Решение. По вышеприведенным данным методом интерполяции определяем конечную температуру процесса $T = 96,6 ^\circ\text{C}$.

Из уравнения $C_{A0}Q_p/c_p = \Delta T_{ад}$ находим

$$\Delta T_{ад} = \frac{128 \cdot 0,25}{2,42} = 13,2 \text{ град.}$$

Из уравнения $T = T_0 + \Delta T_{ад}x_A$ определяем

$$T_0 = 96,6 - 13,2 \cdot 0,95 = 84 ^\circ\text{C}.$$

Построим зависимости $x_A(T)$ подобно графикам уравнений (а) и (б) в предыдущем примере (здесь зависимость (б) представлена на рис. 3.4). Видно, что режим единственный и устойчивый.

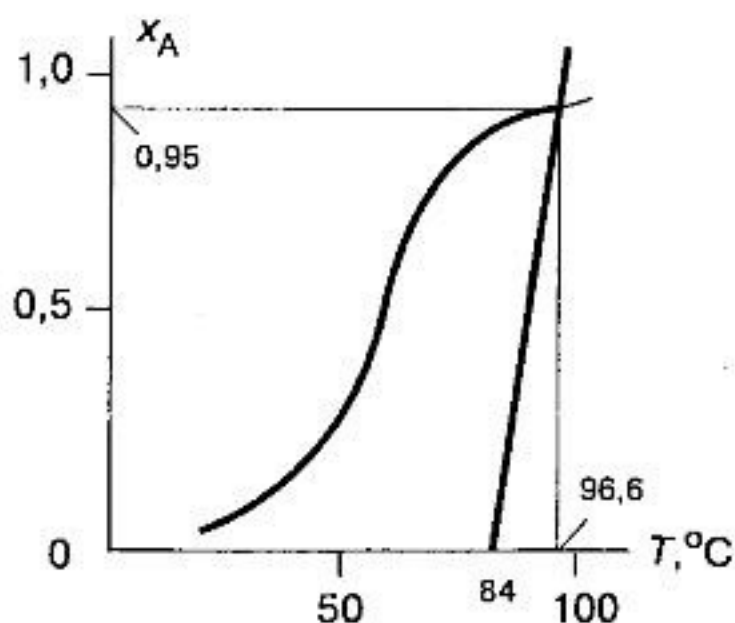


Рис. 3.4. К примеру 3.2-3

3.2.3. Задачи

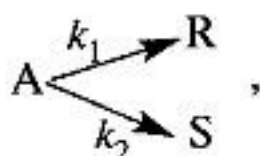
3.2-1. В проточном реакторе идеального смешения проводится обратимая экзотермическая реакция первого порядка.

Показать, что температура, при которой будет достигнута максимальная степень превращения, определяется формулой

$$T = \frac{E_1}{R \ln \left[\tau k (E_2 / (E_1 - 1)) \right]}.$$

Считать, что константы скорости реакции, энергии активации и время пребывания смеси в реакторе заданы.

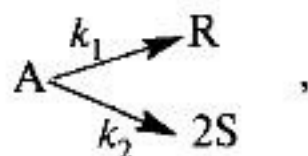
3.2-2. Процесс, описываемый параллельной реакцией



протекает в диапазоне температур от 573 до 773 К.

При какой температуре необходимо проводить процесс, чтобы обеспечить образование максимального числа молей продукта R в реакторах идеального вытеснения и идеального смешения непрерывного действия, если константы скорости, с^{-1} , описываются уравнениями $k_1 = 10^{15} \exp[-20000/(RT)]$, $k_2 = 10^{14} \exp[-10000/(RT)]$?

3.2-3. Процесс, описываемый параллельной реакцией



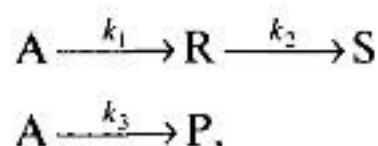
проводится в реакторе идеального вытеснения при изотермическом режиме работы.

Определить температуру, при которой должен работать реактор, чтобы на образование 2 моль продукта R образовывался 1 моль продукта S.

Константы скоростей реакции, с^{-1} , определяются уравнениями: $k_1 = 6 \cdot 10^{13} \exp[-37000/(RT)]$, $k_2 = 3,7 \cdot 10^{13} \exp[-40000/(RT)]$.

3.2-4. По условиям предыдущей задачи определить температуру, если процесс проводить в непрерывном реакторе идеального смешения.

3.2-5. Жидкофазный процесс, описываемый параллельно-последовательной реакцией



осуществляется в проточном реакторе идеального смешения. Константы скорости, с^{-1} , реакции: $k_1 = 10^{10} \exp[-64000/(RT)]$; $k_2 = 10^8 \exp[-80000/(RT)]$; $k_3 = 10^7 \exp[-40000/(RT)]$.

Определить оптимальную температуру, при которой будет достигнут максимальный выход продукта R, если требуемая степень превращения исходного вещества составляет 80%.

3.2-6. В каскаде из трех реакторов равного объема проводится жидкофазная реакция $A \rightarrow R + Q_p$ при температуре 368 К. Тепловой эффект реакции равен $1,67 \cdot 10^6$ Дж/кг. Константа скорости реакции, с^{-1} , описывается уравнением $k = 4 \cdot 10^6 \exp(-7900/T)$. Произведение $\rho c_p = 4,2 \cdot 10^6$ Дж/град остается постоянным и не зависит от степени превращения и температуры. Исходная концентрация вещества A в потоке равна 1 кмоль/м^3 , молярная масса вещества A — 100 кг/кмоль , производительность каскада по продукту R — $0,375 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/с}$, требуемая степень превращения вещества A — 0,95. Первый реактор каскада работает в адиабатическом режиме, второй и третий — с отводом теплоты. Температура реакционной смеси падает в трубопроводах между первым и вторым реактором на 3 град, а между вторым и третьим — на 5 град. Коэффициент теплопередачи во втором и третьем реакторе от реакционной смеси к охлаждающей воде равен $11000 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$. Температура охлаждающей воды в теплообменниках второго и третьего реакторов составляет 288 К.

Определить: поверхность теплообмена во втором и третьем реакторах каскада; необходимую температуру смеси на входе в первый реактор каскада; объем единичного реактора каскада. Показать, что первый реактор каскада работает в устойчивом режиме.

3.2-7. Газовая смесь поступает в реактор со скоростью $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/с}^{-1}$. Начальная температура смеси — 833 К, давление — $5 \cdot 10^5 \text{ Па}$, диаметр реактора — 0,2 м. В реакторе адиабатически протекает химическая реакция $A + B = R + Q_p$. Состав исходной смеси в молярных долях, %, следующий: 40 — вещества A, 40 — вещества B и 20 — инертных газов. Теплоемкости исходных реагентов, продуктов реакции и инертных газов соответственно равны $25 \cdot 10^3$, $42 \cdot 10^3$, $21 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль·К). Тепловой эффект реакции при температуре 278 К составляет $53,3 \cdot 10^6$ Дж/кмоль. Зависимость константы скорости от температуры:

T, K	778	805	834	860	890
$k, m^3/(kmol \cdot s)$	1,355	2,64	5,2	10,15	19,4

Определить необходимую длину реактора для достижения степени превращения по веществу А равной 95%.

3.2-8. В проточном реакторе идеального смешения объемом 2 м^3 проводится необратимая экзотермическая реакция с константой скорости, s^{-1} , описываемой уравнением $k = 10^{12} \exp[-90000/(RT)]$. Теплоемкость реакционной смеси равна $20790 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$ и не зависит от температуры и степени превращения. Плотность реакционной смеси остается постоянной и равной 1000 кг/м^3 .

Исходный реагент с концентрацией 6 кмоль/м^3 подается в реактор со скоростью $5 \text{ м}^3/\text{ч}$. Тепловой эффект реакции равен 96600 Дж/моль . Температура в реакторе не должна превышать 333 К .

Рассчитать, при какой температуре следует подавать исходный раствор, чтобы процесс протекал в адиабатическом режиме.

3.2-9. В реакторе идеального вытеснения, работающем в адиабатическом режиме, протекает необратимая экзотермическая реакция первого порядка.

Определить минимальную температуру, которую необходимо поддерживать на входе в реактор, чтобы обеспечить устойчивый режим работы, если тепловой эффект реакции равен 13500 Дж/моль , а удельная теплоемкость реакционной смеси $c_p = 145 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. Связь степени превращения и температуры представлена следующими данными:

x	0,1	0,25	0,58	0,72	0,88	0,9
T, K	283	293	303	313	323	333

3.2-10. В реакторе идеального смешения объемом $0,3 \text{ м}^3$ проводится экзотермическая реакция первого порядка $A \rightarrow R + Q_r$. Константа скорости реакции, мин^{-1} , описывается уравнением $k = 10^3 \exp[-20000/(RT)]$. Тепловой эффект реакции составляет 9637 кДж/кмоль . Плотность реакционной массы не зависит от степени превращения и равна 420 кг/м^3 , удельная теплоемкость раствора — $3,98 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$. Раствор реагента А подается с концентрацией 6 кмоль/м^3 в количестве $0,6 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Рассчитать, при какой температуре следует подавать исходный раствор компонента А в реактор, работающий в адиабатическом режиме, чтобы температура в нем не превышала 60°C .

3.2-11. Определить максимальную производительность установки, состоящей из двух реакторов, соединенных последовательно: реактора

идеального смешения объемом $0,6 \text{ м}^3$ и реактора идеального вытеснения объемом $0,1 \text{ м}^3$, при проведении реакции $2A \rightarrow R + Q_p$. Константа скорости реакции, $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$, описывается уравнением $k = 4 \cdot 10^9 \exp(-8000/T)$. Концентрация реагента А в исходном потоке равна $0,5 \text{ кмоль/м}^3$. Исходная температура потока составляет 20°C , адиабатический разогрев — 60°C , требуемая степень превращения — $0,96$. Установка работает в адиабатическом режиме.

3.2-12. В реакторе идеального вытеснения проводится реакция $A + B = R + S + Q_p$ в адиабатическом режиме. Концентрации веществ А и В в исходных потоках равны $2,4 \text{ кмоль/м}^3$. Общий расход реакционной смеси составляет $1,55 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$, начальная температура потока — 20°C , температура реакционной смеси на выходе из реактора — 53°C . Константа скорости реакции, $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$, описывается уравнением

$$k = 6,52 \cdot 10^5 \exp(-5,1 \cdot 10^3/T).$$

Определить объем реактора, необходимый для достижения степени превращения по веществу А равной $0,82$.

3.2-13. Определить температуру проведения реакции и степень превращения, которые будут достигнуты, если реакцию $A \rightarrow R + Q_p$ проводить в адиабатическом режиме в реакторе идеального смешения объемом $0,05 \text{ м}^3$. Объемный расход реагента А с концентрацией 3 кмоль/м^3 равен $1,75 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{с}$, константа скорости реакции, с^{-1} , описывается уравнением $k = 10^5 \exp[-45300/(RT)]$. Тепловой эффект реакции составляет $2,8 \cdot 10^7 \text{ Дж/кмоль}$. Плотность реакционной смеси равна 524 кг/м^3 , а теплоемкость — $1200 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{K)}$ и не зависят от степени превращения. Температура входящего потока — 325 K .

3.2-14. В реакторе идеального вытеснения объемом $1,26 \text{ м}^3$, работающем в адиабатических условиях, проводится реакция первого порядка $2A = R + Q_p$ с константой скорости, с^{-1} , описываемой уравнением $k = 10^{13} \exp(-1200/T)$. В реактор подается поток с концентрацией вещества А равной $3,2 \text{ кмоль/м}^3$ при 325 K . Температура реакционной смеси на выходе из реактора составляет 357 K , тепловой эффект реакции — $2,7 \cdot 10^7 \text{ Дж/кмоль}$, теплоемкость реакционной смеси — $2,2 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{K)}$, плотность реакционной смеси — 850 кг/м^3 .

Определить производительность реактора по продукту R.

3.2-15. Необратимую экзотермическую реакцию $A \rightarrow R + Q_p$ с тепловым эффектом равным $2 \cdot 10^7 \text{ Дж/кмоль}$ проводят в адиабатическом реакторе идеального смешения объемом 10 м^3 . Константа скорости, с^{-1} , описывается уравнением $k = 10^{13} \exp(-12000/T)$. Плотность раствора

не зависит от степени превращения и температуры и равна 850 кг/м^3 . Удельная теплоемкость постоянна и равна 2200 Дж/(кг·К) . Раствор с концентрацией реагента А равной 5 кмоль/м^3 подается в реактор в количестве $10^{-2} \text{ м}^3/\text{с}$.

Определить температуру проведения реакции и степень превращения, если раствор реагента А подается при: 290; 300; 310 К.

3.2-16. В реакторе идеального смешения непрерывного действия, работающем в адиабатическом режиме, проводится реакция $A + B \rightarrow R + S + Q_p$ с константой скорости, л/(моль·с), описываемой уравнением $k = 5,08 \cdot 10^5 \exp[-4,23 \cdot 10^4/(RT)]$, и тепловым эффектом равным $75000 \text{ кДж/(моль·А)}$. Концентрации исходных реагентов $C_{A0} = C_{B0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$. Теплоемкость реакционной смеси постоянна и равна $1,8 \text{ кДж/(кг·К)}$. Исходный раствор подается с температурой 20°C в количестве $12 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Определить объем реактора для достижения степени превращения $x_A = 0,8$.

3.2-17. В реакторе идеального смешения непрерывного действия, работающем в адиабатических условиях, проводится экзотермическая реакция $A \rightarrow R + Q_p$. Тепловой эффект реакции составляет 160 кДж/кмоль . Раствор вещества А с концентрацией 0,2 молярной доли подается в реактор с температурой 52°C . В результате адиабатического разогрева при достижении степени превращения $x_A = 0,93$ температура повышается на 43°C .

Определить среднюю теплоемкость реакционного раствора.

3.2-18. В реакторе идеального смешения непрерывного действия проводится экзотермическая реакция $A \rightarrow R + Q_p$ с тепловым эффектом равным 190 кДж/кмоль . Расход реагента А с температурой 15°C составляет $0,2 \text{ кмоль/с}$, теплоемкость реакционной смеси — $16,7 \text{ кДж/(кмоль·К)}$, температура реакционной смеси на выходе из реактора — 49°C , степень превращения по веществу А — 0,8, средняя разность температур между охлаждающим агентом и реакционной смесью — 10 град, коэффициент теплопередачи равен $419 \text{ кДж/(м}^2\cdot\text{с·К)}$.

Определить количество отводимой или подводимой теплоты и требуемую площадь теплообмена.

3.2-19. Необратимая экзотермическая реакция $A \rightarrow R + Q_p$ с константой скорости, с^{-1} , описываемой уравнением $k = 2,7 \cdot 10^8 \exp(-7900/T)$, проводится в каскаде из трех реакторов идеального смешения равных по объему 2 м^3 . Тепловой эффект реакции составляет $6,5 \cdot 10^7 \text{ Дж/кмоль А}$, концентрация исходного реагента — $0,5 \text{ кмоль/м}^3$. Теплоемкость реак-

ционной смеси равна $2400 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{K)}$, а плотность – 850 кг/м^3 и не зависят от степени превращения и температуры. Реакционная смесь подается в реактор с температурой 5°C и скоростью $2\cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$.

Определить, какое количество теплоты надо подводить или отводить от каждого реактора, если в них поддерживать следующие температуры: $15; 25; 35^\circ\text{C}$.

3.2-20. Экзотермическая реакция $A \rightarrow R + Q_p$ проводится в непрерывном реакторе идеального смешения, работающем в адиабатическом режиме. Тепловой эффект реакции равен 149 кДж/моль . Исходная концентрация вещества A составляет $0,25$ молярной доли. Теплоемкость реакционной смеси постоянна и равна $2,2 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{K)}$. Требуемая степень превращения вещества A составляет $0,95$.

Определить температуру реакционной смеси на входе в реактор, если зависимость $x_A = f(T)$ представлена следующими данными:

$T, ^\circ\text{C}$	120	130	140	150	160	170	180	190	200
x_A	0,04	0,07	0,17	0,29	0,55	0,79	0,88	0,92	0,95

Отвечает ли полученный результат устойчивому режиму работы реактора идеального смешения?

СРАВНЕНИЕ И ВЫБОР ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ И ИХ СХЕМ

4.1. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ И ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ СХЕМЫ РЕАКТОРОВ

4.1.1. Расчетные формулы

Каскад реакторов идеального смешения (РИС-к). Каскад реакторов — ряд m проточных реакторов, соединенных последовательно и работающих в режиме идеального смешения. Состав реакционной смеси будет изменяться по мере перехода от одного реактора к другому, причем в каждом реакторе параметры процесса не будут меняться во времени и будут постоянными по всему реакционному объему. Технологические параметры реакционной смеси (концентрация, температура, давление и др.) на выходе одного реактора равны соответственно параметрам на входе последующего реактора. Каскад реакторов можно рассчитать аналитическим и графическим методами.

Аналитический метод возможен только в случае, когда протекает необратимая реакция первого или второго порядка.

Предположим, что в каскаде реакторов протекает изотермическая реакция первого порядка при постоянной массовой плотности. Тогда концентрация реагента А на выходе из первого реактора

$$C_{A1} = \frac{C_{A0}}{1 + k\tau_1}.$$

Концентрация на выходе из второго реактора

$$C_{A2} = \frac{C_{A1}}{1 + k\tau_2} = \frac{C_{A0}}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2)}.$$

Таким образом, для концентрации на выходе из последнего реактора каскада C_{Am} будем иметь следующее рекуррентное выражение:

$$C_{Am} = \frac{C_{A(m-1)}}{1 + k\tau_m} = \frac{C_{A0}}{\prod_{i=1}^m (1 + k\tau_i)} \quad (4.1)$$

Когда реакционные объемы равны, уравнение принимает следующий вид:

$$C_{Am} = C_{A0} / (1 + k\tau / m)^m \quad (4.2)$$

Здесь величина τ определяется по полному объему всех m реакторов.

Если в каскаде реакторов одинакового объема протекает изотермическая реакция второго порядка, то воспользовавшись теми же соотношениями, что и для реакции первого порядка, можно получить следующее рекуррентное соотношение:

$$C_{Am} = \frac{1}{2k\tau_m} \left(-1 + \sqrt{-1 + 2\sqrt{-1 + 2\sqrt{1 + 4k\tau_m C_{A0}}}} \right)^m, \quad \tau_m = \tau / m. \quad (4.3)$$

Уравнения (4.1)–(4.3) позволяют определить объем каскада реакторов или их число, если известны остальные параметры процесса.

В основе *графического метода* лежит графическое решение уравнения:

$$W_A(C_i) = -\frac{C_{A_i}}{\tau_i} + \frac{C_{A,i-1}}{\tau_i} \quad (4.4)$$

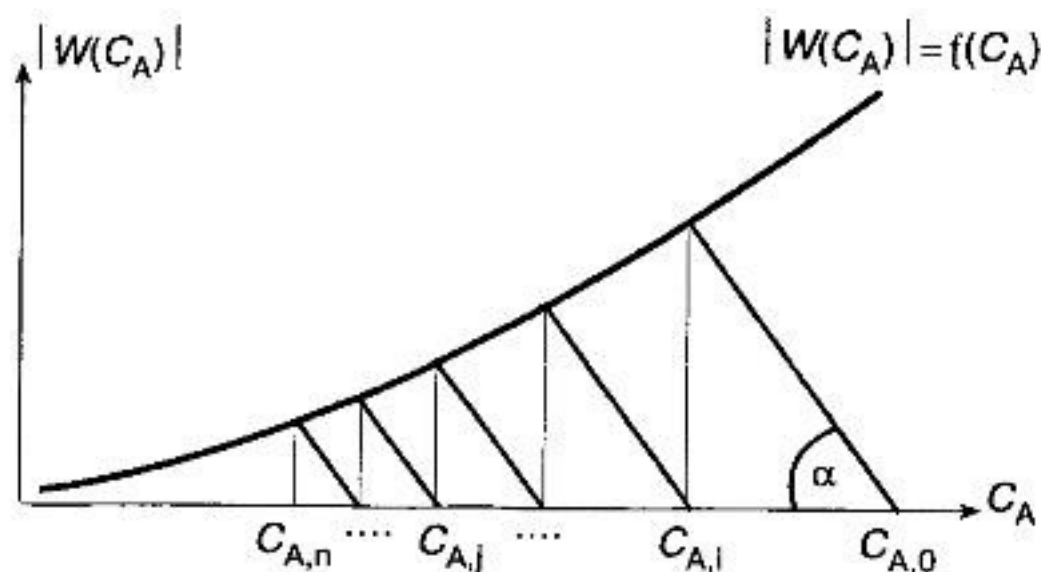


Рис. 4.1. Зависимость скорости превращения W_A от концентрации C_A в каскаде реакторов идеального смешения, $\operatorname{tg} \alpha = -1/\tau$

получаемого из описания процесса в проточном реакторе идеального смешения (см. п. 3.1.1), где $W_A(C_i)$ — кинетическое уравнение скорости превращения вещества.

Зависимость $W_A(C_i)$ — возрастающая функция, а правая часть уравнения (4.4) дает линейную зависимость с тангенсом угла наклона $\alpha_i = -1/\tau_i$ (рис. 4.1). Пересечение этих зависимостей дает значение концентрации на выходе из реактора. Задавая C_{A0} , определяют $C_{A,1}$. Затем, задаваясь полученным значением $C_{A,1}$, находят концентрацию $C_{A,2}$ в следующем реакторе. Расчет повторяется столько раз, сколько реакторов в каскаде.

4.1.2. Примеры расчета

Пример 4.1-1. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 2R$ и осуществляется в установке из трех реакторов смешения (рис. 4.2).

Объемы реакторов $v_{p1} = 0,2 \text{ м}^3$, $v_{p2} = 0,2 \text{ м}^3$, $v_{p3} = 0,6 \text{ м}^3$. Константа скорости реакции равна $0,02 \text{ с}^{-1}$. Объемный расход составляет $18 \text{ м}^3/\text{ч}$, концентрация исходного вещества A — $2,6 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Время пребывания в обеих ветвях установки одинаковое.

Определить производительность установки по продукту R .

Решение. Производительность установки по продукту R складывается из производительностей верхней и нижней ветвей:

$$N_R = N_{R,1} + N_{R,2} = 2V_{01}C_{A,0}x_{A,1} + 2V_{0,2}C_{A,0}x_{A,2}.$$

По условию задачи $\tau_v = \tau_1 + \tau_2$ или $v_1/V_{01} + v_2/V_{01} = 2v_1/V_{01}$, но $\tau_v = \tau_n$ и можно записать

$$\frac{2v_1}{V_{01}} = \frac{v_2}{V_{02}} \text{ или } \frac{2v_1}{V_{01}} = \frac{v_2}{V_0 - V_{01}} \text{ или } \frac{2 \cdot 200}{V_{01}} = \frac{600}{V_0 - V_{01}}.$$

Решая это уравнение относительно $V_{0,1}$, получаем: $V_{01} = 2 \text{ л/с}$, $V_{02} = 3 \text{ л/с}$.

Определяем: $\tau_1 = \tau_2 = 200/2 = 100 \text{ с}$; $\tau_n = 600/3 = 200 \text{ с}$.

Находим концентрацию вещества A и степень превращения на выходе из верхней и нижней ветвей установки:

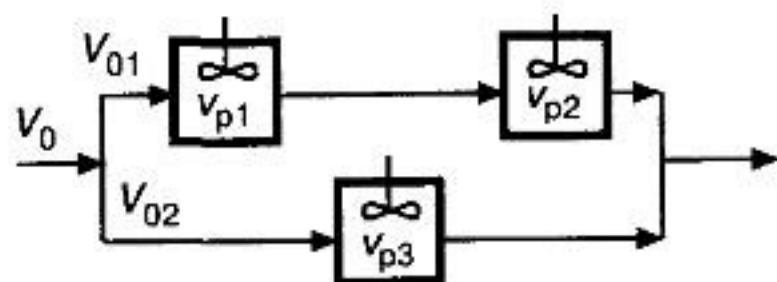


Рис. 4.2. К примеру 4.1-1, задачам 4.1-27, 4.1-39, 4.1-40

$$C_{A,1} = \frac{C_{A0}}{(1 + k\tau)^2} = \frac{2,6}{(1 + 0,02 \cdot 100)^2} = 0,288 \text{ кмоль/м}^3;$$

$$x_{A,1} = \frac{C_{A0} - C_{A1}}{C_{A0}} = \frac{2,6 - 0,288}{2,6} = 0,89;$$

$$C_{A,2} = \frac{C_{A0}}{(1 - k\tau_H)} = \frac{2,6}{1 + 0,02 \cdot 200} = 0,52 \text{ кмоль/м}^3;$$

$$x_{A,2} = \frac{C_{A0} - C_{A2}}{C_{A0}} = \frac{2,6 - 0,52}{2,6} = 0,8.$$

Определяем производительность по продукту R:

$$\begin{aligned} N_R &= 2V_{01}C_{A0}x_{A,1} + 2V_{02}C_{A0}x_{A,2} = \\ &= 2 \cdot 7,2 \cdot 2,6 \cdot 0,89 + 2 \cdot 10,8 \cdot 2,6 \cdot 0,8 = 78,25 \text{ кмоль/ч.} \end{aligned}$$

Пример 4.1-2. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow R$ с константой скорости равной $0,25 \text{ с}^{-1}$. Он проводится в установке (рис. 4.3), состоящей из двух реакторов: $V_{p1} = 0,08 \text{ м}^3$ и $V_{p2} = 0,05 \text{ м}^3$. Объемный расход составляет 720 л/мин. Концентрация вещества A в потоке равна 3 моль/л. Исходный поток по реакторам разделяется поровну.

Определить объемные расходы, подаваемые в каждый реактор и производительность по продукту R.

Решение. По условию задачи $V_{01} = V_{02} = 720/2 = 360 \text{ л/мин} = 6 \text{ л/с}$. Определяем время пребывания в реакторе смешения и реакторе вытеснения: $\tau_1 = 80/6 = 13,3 \text{ с}$; $\tau_2 = 50/6 = 8,33 \text{ с}$.

Находим степени превращения вещества A в реакторах:

$$x_1 = \frac{k\tau_1}{1 + k\tau_1} = \frac{0,25 \cdot 13,3}{1 + 0,25 \cdot 13,3} = 0,76;$$

$$x_2 = 1 - \exp(-k\tau_2) = 1 - \exp(-0,25 \cdot 8,33) = 0,875.$$

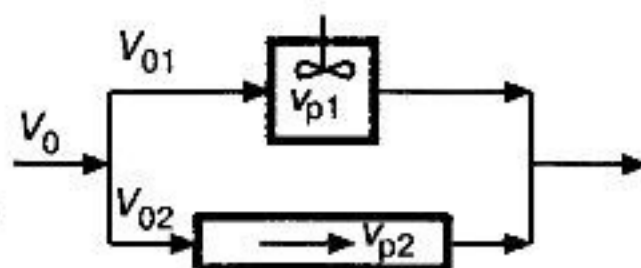


Рис. 4.3. К примерам 4.1-2, 4.1-3, задачам 4.1-18, 4.1-19, 4.1-23, 4.1-30, 4.1-41

Рассчитываем производительность установки по продукту R:

$$\begin{aligned} N_R &= V_{01} C_{A0} x_{A1} + V_{02} C_{A0} x_{A2} = \\ &= (6 \cdot 3 \cdot 0,76 + 6 \cdot 3 \cdot 0,875) \cdot \frac{3600}{1000} = 105,94 \text{ кмоль/ч.} \end{aligned}$$

Пример 4.1-3. Процесс, описываемый реакцией первого порядка типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости $k = 2,05 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, проводится в системе реакторов (см. рис. 4.3). Объемный расход исходной смеси равен 100 л/мин, объем реактора вытеснения — 50 л. Объемы реакторов смешения и вытеснения равны. Концентрация вещества A в исходном потоке составляет 2,6 моль/л.

Определить распределение объемного потока по реакторам и производительность установки по продукту R при условии, что степени превращения в реакторах равны.

Решение. Приравниваем уравнения для расчета степеней превращения в реакторе смешения и реакторе вытеснения:

$$\frac{k\tau_1}{1 + k\tau_1} = 1 - \exp(-k\tau_2).$$

Выражаем τ_1 и τ_2 через объемы соответствующих реакторов и объемные расходы, поступающие в них, и получаем:

$$\frac{k \frac{V_{\text{РИС}}}{V_{01}}}{1 + k \frac{V_{\text{РИС}}}{V_{01}}} = 1 - \exp\left(-k \frac{V_{\text{РИВ}}}{V_0 - V_{01}}\right)$$

или

$$\frac{0,0205 \frac{50}{V_{01}}}{1 + 0,025 \frac{50}{V_{01}}} = 1 - \exp\left(-0,025 \frac{50}{1,66 - V_{01}}\right),$$

где $V_0 = 1,66$ — общий расход реакционной смеси, л/с.

Получили нелинейное уравнение, как функцию V_{01} , которое можно решить только графически. Зависимости левой a и правой b частей уравнения от V_{01} приведены на рис. 4.4.

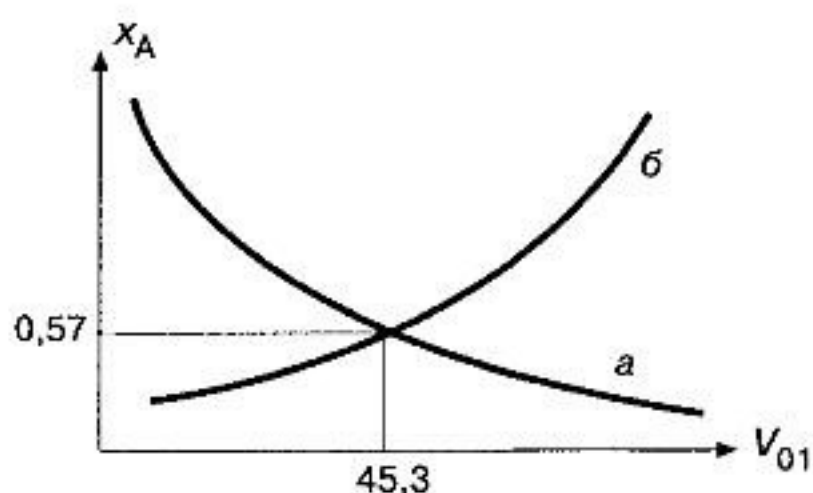


Рис. 4.4. К примеру 4.1-3

В точке пересечения получаем значения V_{01} и степени превращения вещества x_A в реакторах: $x_A = 0,57$; $V_{01} = 45,3$ л/мин; $V_{02} = V_0 - V_{01} = 54,7$ л/мин.

Рассчитываем производительность установки по продукту R:

$$N_R = (2 \cdot V_{01} C_{A0} x_A + 2 V_{02} C_{A0} x_A) \frac{60}{1000} =$$

$$= (2 \cdot 45,3 \cdot 2,6 \cdot 0,57 + 2 \cdot 54,7 \cdot 2,6 \cdot 0,57) \frac{60}{1000} = 17,78 \text{ кмоль/ч.}$$

Пример 4.1-4. Процесс, описываемый реакцией первого порядка типа $A \rightarrow R$ с константой скорости $k = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, проводится в системе реакторов (рис. 4.5). Объемный расход исходной смеси равен 100 л/мин, объем реактора вытеснения – 50 л. Объемы реакторов смешения равны. Каков должен быть их объем, если входящий поток делится поровну, а степень превращения в реакторе вытеснения равна степени превращения в каскаде реакторов смешения?

Решение. Определяем степень превращения в реакторе идеального вытеснения:

$$x_{\text{РИВ}} = 1 - \exp(-k\tau) = 1 - \exp(-0,025 \cdot 60) = 0,78,$$

где $\tau = v_{\text{РИВ}}/V_{0, \text{РИВ}} = 50/50 = 1 \text{ мин} = 60 \text{ с.}$

Для каскада реакторов воспользуемся формулой (4.2) для расчета конечной концентрации в каскаде:

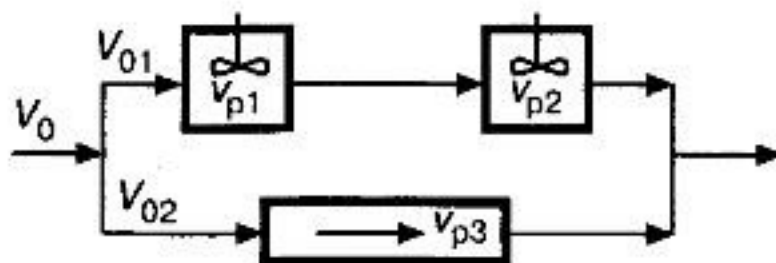


Рис. 4.5. К примеру 4.1-4, задачам 4.1-16, 4.1-17, 4.1-20, 4.1-24

$$C_k = \frac{C_0}{(1 + k\tau)^2} \quad \text{или} \quad 1 - x = \frac{1}{(1 + k\tau)^2},$$

откуда находим время пребывания в одном реакторе смешения каскада

$$\tau_{\text{РИС}} = \frac{\frac{1}{\sqrt{1-x}} - 1}{k},$$

но $\tau_{\text{РИС}} = v_{\text{РИС}}/V_{0,\text{РИС}}$, следовательно,

$$v_{\text{РИС}} = V_{0,\text{РИС}} \left(\frac{\frac{1}{\sqrt{1-x}} - 1}{k} \right) = \frac{50}{60} \left(\frac{\frac{1}{\sqrt{1-0,78}} - 1}{0,025} \right) = 37,74 \text{ л.}$$

4.1.3. Задачи

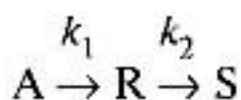
4.1-1. В каскаде из трех реакторов идеального смешения, соединенных последовательно (рис. 4.6), проводится жидкофазный процесс, описываемый простой необратимой реакцией первого порядка $A \rightarrow 2R$ с константой скорости $k = 0,4 \text{ мин}^{-1}$. Время пребывания реакционной смеси в каждом реакторе равно 5 мин.

Определить степень превращения исходного вещества на выходе из каскада.

4.1-2. Жидкофазный процесс описывается простой необратимой реакцией первого порядка с константой скорости $k = 0,6 \text{ мин}^{-1}$. Объемный расход реагирующего вещества с концентрацией $C_{A0} = 2,4 \text{ моль/л}$ равен $4 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Сколько реакторов смешения объемом $0,2 \text{ м}^3$ (см. рис. 4.6) надо соединить последовательно, чтобы добиться степени превращения равной 0,95?

4.1-3. В каскаде из трех реакторов смешения (см. рис. 4.6) проводится жидкофазный процесс, описываемый реакцией



с константами скоростей реакций $k_1 = 0,4 \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 0,3 \text{ мин}^{-1}$.

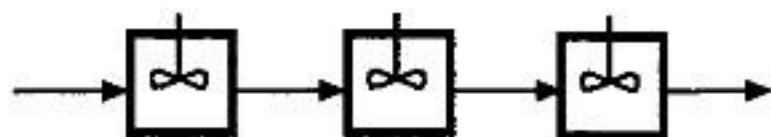


Рис. 4.6. К задачам 4.1-1, 4.1-3, 4.1-4, 4.1-15

Время пребывания в реакторах соответственно: $\tau_1 = 5$ мин, $\tau_2 = 7$ мин, $\tau_3 = 10$ мин.

Определить концентрации всех веществ на выходе из каждого реактора и каскада в целом. Продукты реакции в исходном потоке отсутствуют, а концентрация реагента А равна 1,8 моль/л.

4.1-4. При условиях задачи 4.1-3 рассчитать концентрацию веществ в каждом реакторе (см. рис. 4.6), если $\tau_1 = 10$ мин, $\tau_2 = 7$ мин, $\tau_3 = 5$ мин.

4.1-5. В жидкофазном процессе протекает реакция $A \rightarrow R$ первого порядка с константой скорости $k = 0,5 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация вещества $C_{A0} = 2,4$ моль/л. Требуемая степень превращения вещества А составляет 80%.

Определить допустимый расход вещества А в 1 ч для одного, двух и трех реакторов, соединенных последовательно, если объем единичного реактора равен $0,3 \text{ м}^3$.

4.1-6. В проточном реакторе идеального смешения проводится жидкофазная реакция первого порядка с константой скорости $k = 0,25 \text{ мин}^{-1}$ и достигается степень превращения равная 0,6.

Определить степень превращения, если вместо одного реактора взять три последовательно работающих реактора идеального смешения при том же реакционном объеме.

4.1-7. Жидкофазный процесс описывается простой обратимой реакцией второго порядка $A + B \rightleftharpoons R + S$ с константами скоростей $k_1 = 0,12 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ и $k_2 = 0,05 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Потоки веществ А и В подаются в реактор отдельно с равными объемными скоростями и концентрациями $C_{A0} = C_{B0} = 1,4$ моль/л. Процесс проводится в реакторе идеального смешения объемом $0,1 \text{ м}^3$. Требуемая степень превращения вещества А равна $0,75x_{\text{равн}}$.

Определить объемные потоки веществ А и В. Рассчитать необходимое количество реакторов объемом $0,02 \text{ м}^3$, соединенных последовательно, для проведения данного процесса.

4.1-8. Сравнить объемы единичного реактора идеального смешения $V_{\text{РИС}}$ каскада, состоящего из n реакторов идеального смешения объемом $0,1V_{\text{РИС}}$ каждый и реактора идеального вытеснения $V_{\text{РИВ}}$ при проведении жидкофазного процесса, описываемого реакцией $2A \rightarrow R$ с константой скорости реакции равной $0,6 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{мин})$. Степень превращения вещества А составляет 0,8, объемный расход вещества А с концентрацией $24 \text{ кмоль/м}^3 - 2,8 \text{ м}^3/\text{ч}$.

4.1-9. Жидкофазный процесс, описываемый обратимой реакцией второго порядка $A + B = R + S$ с константами скорости прямой $k_1 = 22 \text{ л/((моль} \cdot \text{ч))}$ и обратной $k_{-1} = 2 \text{ л/((моль} \cdot \text{ч))}$ реакций, проводится в РИС-н объемом $0,5 \text{ м}^3$. Потoki веществ A и B подаются в реактор раздельно с равными концентрациями: $C_{A,\text{исх}} = C_{B,\text{исх}}$. После взаимного разбавления потоков концентрация $C_{A0} = 1,6 \text{ кмоль/м}^3$, а соотношение концентраций $C_{A0} : C_{B0} = 1 : 1,5$. Процесс проводится до $x_B = 0,6x_{B,\text{равн}}$.

Определить объемные потоки исходных веществ и производительность по продукту R.

4.1-10. Жидкофазный процесс, описываемый простой реакцией второго порядка $A + B \rightarrow 2R$ с константой скорости реакции $2 \text{ л/((моль} \cdot \text{мин))}$, осуществляется в каскаде реакторов смешения. Объемные потоки реагирующих веществ A и B $V_{A0} = V_{B0} = 5 \text{ л/мин}$. Концентрации веществ в потоках одинаковы и равны $1,4 \text{ моль/л}$. Степень превращения вещества A после первого реактора равна $0,25$. Требуемая степень превращения должна быть $0,75$.

Определить объем реактора и количество реакторов в каскаде.

4.1-11. Жидкофазный процесс, описываемый обратимой реакцией второго порядка $2A \rightleftharpoons R + S$ с константой скорости прямой реакции $k_1 = 0,9 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{ч})$ и константой равновесия $K_p = 16$, необходимо осуществить до степени превращения, равной 85% равновесной. Объемный расход вещества A при концентрации $C_{A0} = 40 \text{ кмоль/м}^3$ составляет $3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Определить объем РИС-н и число реакторов в каскаде при условии, что объем реактора в каскаде составляет 10% объема РИС-н.

4.1-12. Определить количество вещества A, перерабатываемого за 1 ч в РИС-н, РИВ и каскаде из трех одинаковых по объему реакторов идеального смешения (см. рис. 4.6) при условии, что во всех случаях объем реакционной зоны равен $2,1 \text{ м}^3$. Концентрация вещества A в исходном потоке составляет 3 кмоль/м^3 , требуемая степень превращения вещества A — $0,8$, константа скорости реакции — $0,12 \text{ мин}^{-1}$.

4.1-13. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 2R$ и осуществляется в установке из трех реакторов смешения (см. рис. 4.2). Объемы реакторов $v_{p1} = v_{p2} = 0,2 \text{ м}^3$, $v_{p3} = 0,5 \text{ м}^3$. Константа скорости реакции равна $0,02 \text{ с}^{-1}$. Объемный расход вещества A составляет $180 \text{ м}^3/\text{ч}$. Концентрация исходного вещества A равна $2,6 \text{ кмоль/м}^3$. Входной поток вещества A делится поровну.

Определить производительность установки по продукту R.

4.1-14. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 2R$ и осуществляется в установке из трех реакторов смешения (см. рис. 4.2). Объемы реакторов $V_{p1} = V_{p2} = 0,2 \text{ м}^3$, $V_{p3} = 0,5 \text{ м}^3$. Константа скорости реакции равна $0,02 \text{ с}^{-1}$. Объемный расход вещества А составляет $180 \text{ м}^3/\text{ч}$. Концентрация исходного вещества А равна $2,6 \text{ кмоль}/\text{м}^3$. Степени превращения в обеих ветвях установки одинаковые.

Определить производительность установки по продукту R.

4.1-15. Жидкофазный процесс описывается реакцией первого порядка типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости $k = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Концентрация исходного вещества составляет $0,36 \text{ моль}/\text{л}$. Расход реакционной смеси равен $0,13 \text{ м}^3/\text{мин}$. Процесс проводится в установке из трех реакторов смешения, соединенных последовательно (см. рис. 4.6) объемом $0,3 \text{ м}^3$.

Определить производительность установки по продукту R.

4.1-16. Процесс, описываемый реакцией типа $A \rightarrow R$ с константой скорости $k = 0,027 \text{ с}^{-1}$, проводится в установке (см. рис. 4.5), состоящей из трех реакторов. Объем реактора вытеснения $V_{p3} = 0,05 \text{ м}^3$. Объемы реакторов смешения $V_{p1} = V_{p2}$. Объемный расход вещества А составляет $100 \text{ л}/\text{мин}$ с концентрацией $2,8 \text{ моль}/\text{л}$.

Определить объемы реакторов V_{p1} и V_{p2} , если входящий поток делится поровну.

4.1-17. При условиях задачи 4.1-16 определить объемы реакторов смешения V_{p1} и V_{p2} , если степени превращения в обеих ветвях одинаковы.

4.1-18. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow R$ с константой скорости $k = 0,02 \text{ с}^{-1}$. Он проводится в установке (см. рис. 4.3), состоящей из двух реакторов объемом $V_{p1} = 0,075 \text{ м}^3$ и $V_{p2} = 0,05 \text{ м}^3$. Объемный расход вещества А составляет $240 \text{ л}/\text{мин}$ с концентрацией $1,8 \text{ моль}/\text{л}$.

Определить объемные расходы, подаваемые в каждый реактор и соответствующие максимальной производительности по продукту R.

4.1-19. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow R$ с константой скорости $k = 0,025 \text{ с}^{-1}$. Он проводится в установке (см. рис. 4.3), состоящей из двух реакторов: реактора вытеснения объемом $V_{p2} = 0,05 \text{ м}^3$ и реактора смешения объемом $V_{p1} = 0,08 \text{ м}^3$. Расход вещества А составляет $576 \text{ моль}/\text{мин}$. Концентрация вещества А в потоке равна $0,8 \text{ моль}/\text{л}$. Исходный поток по реакторам разделяется поровну.

Определить производительность установки по продукту R.

4.1-20. Процесс, описываемый реакцией первого порядка типа $A \rightarrow R$ с константой скорости $k = 2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, проводится в системе реакторов (см. рис. 4.5).

Объемный расход исходной смеси равен 120 л/мин, объем реактора вытеснения — 50 л, объем реакторов смешения в каскаде — 25 л.

Определить распределение объемного потока по реакторам, если степень превращения в реакторе вытеснения равна степени превращения в каскаде реакторов смешения.

4.1-21. Процесс, описываемый реакцией типа $A + B \rightarrow R$ с константой скорости $k = 0,5 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$, проводится в установке, состоящей из двух реакторов смешения, соединенных последовательно, объемом $0,4 \text{ м}^3$. Объемные расходы вещества А составляет $3 \text{ м}^3/\text{ч}$ с концентрацией $1,5 \text{ кмоль}/\text{м}^3$, а вещества В — $3 \text{ м}^3/\text{ч}$ с концентрацией $2 \text{ кмоль}/\text{м}^3$.

Определить производительность установки по продукту R.

4.1-22. Процесс описывается реакцией типа $A + B \rightarrow R$ с константой скорости $k = 0,5 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Он проводится в установке (рис. 4.7), состоящей из реактора смешения объемом $0,6 \text{ м}^3$ и реактора вытеснения объемом $0,2 \text{ м}^3$, соединенных последовательно. Объемные расходы вещества А составляет $3 \text{ м}^3/\text{ч}$ с концентрацией $3 \text{ кмоль}/\text{м}^3$, а вещества В — $4 \text{ м}^3/\text{ч}$ с концентрацией $3 \text{ кмоль}/\text{м}^3$.

Определить производительность установки по продукту R.

4.1-23. Процесс, описываемый реакцией второго порядка типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости превращения вещества А $k = 2 \cdot 10^{-2} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$, проводится в системе реакторов (см. рис. 4.3).

Объемный расход исходной смеси равен 100 л/мин, объем реактора вытеснения — 20 л, объем реактора смешения — 80 л. Концентрация вещества А в исходном потоке равна $1,8 \text{ моль}/\text{л}$.

Определить производительность установки по продукту R, если время пребывания в обеих ветвях установки одинаковое.

4.1-24. Процесс, описываемый реакцией первого порядка типа $A \rightarrow R$ с константой скорости $k = 2,05 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, проводится в системе реакторов (см. рис. 4.5). Объемный расход исходной смеси равен 100 л/мин, объем реактора вытеснения — 50 л. Объемы реакторов смешения равны.

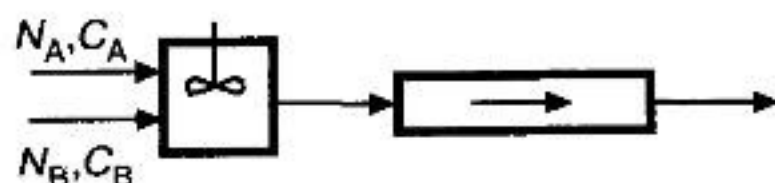


Рис. 4.7. К задаче 4.1-22

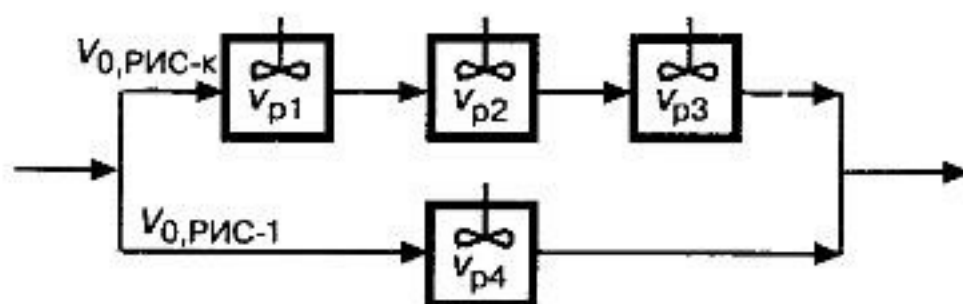


Рис. 4.8. К задаче 4.1-25

Каков должен быть их объем, если входящий поток делится поровну, а степени превращения в обеих ветвях одинаковые?

4.1-25. Жидкофазный процесс, описываемый простой реакцией первого порядка $A \rightarrow R$ с константой скорости $k = 2 \text{ с}^{-1}$, проводится в установке, состоящей из четырех реакторов смешения (рис. 4.8).

Объемы реакторов $v_{p1} = v_{p2} = v_{p3} = 3 \text{ л}$ (соединены последовательно), $v_{p4} = 20 \text{ л}$. Объемный расход вещества A составляет 5 л/с с концентрацией $2,8 \text{ кмоль/м}^3$.

Определить максимально возможную часовую производительность по продукту R . Решать при условиях: $\tau_{\text{РИС-к}} = \tau_{\text{РИС-1}}$; $V_{0,\text{РИС-к}} = V_{0,\text{РИС-1}}$.

4.1-26. Определить производительность установки по продукту R , состоящей из двух реакторов, соединенных последовательно (рис. 4.9): реактора вытеснения объемом 15 л и реактора смешения объемом 30 л .

В установке проводится реакция $2A = 3R$ с константой скорости превращения вещества A $k = 0,04 \text{ с}^{-1}$. Исходное вещество A в количестве 270 моль/мин подается с концентрацией $1,8 \text{ моль/л}$.

4.1-27. В установке (см. рис. 4.2), состоящей из трех реакторов объемами $v_{p1} = v_{p2} = 5 \text{ л}$, $v_{p3} = 10 \text{ л}$, протекает реакция $2A \rightarrow 1,5R$ с константой скорости превращения вещества A $k = 0,6 \text{ с}^{-1}$. Объемный расход вещества A с концентрацией $2,4 \text{ моль/л}$ составляет 30 л/мин .

Определить максимальную производительность по продукту R .

4.1-28. Для реакции разложения вещества A по двум направлениям с образованием целевого R и побочного S продуктов дифференциальная селективность является функцией состава смеси: $S'_R = 0,6 + 2x_A - 5x_A^2$. Реакцию прекращают при степени превращения $x_A = 0,40$.

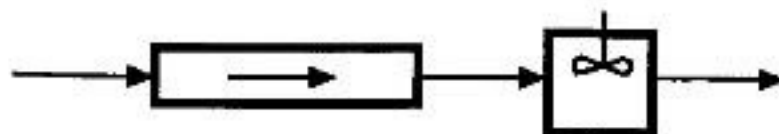


Рис. 4.9. К задачам 4.1-26, 4.1-42

Предложить реактор или систему реакторов вытеснения и смешения для получения максимальной интегральной селективности и рассчитать ее.

4.1-29. Жидкофазная реакция разложения $2A \rightarrow R$ второго порядка проводится в двух реакторах (смешения и вытеснения) объемом 300 л каждый, соединенных последовательно (рис. 4.10). Константа скорости превращения вещества А $k = 0,1 \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, исходная концентрация вещества А на входе равна $0,6 \text{ кмоль/м}^3$. Объемный расход исходной смеси составляет $0,6 \text{ м}^3/\text{мин}$.

Как изменится производительность системы, если реакторы поменять местами?

4.1-30. В системе реакторов смешения и вытеснения (см. рис. 4.3) проводится жидкофазный процесс, описываемый реакцией первого порядка типа $2A \rightarrow R + S$ с константой скорости реакции $k = 0,05 \text{ с}^{-1}$. Исходная концентрация вещества А равна $0,6 \text{ кмоль/м}^3$. Объемный расход исходной смеси составляет $0,21 \text{ м}^3/\text{мин}$.

Рассчитать производительность системы по продукту, если степени превращения в реакторах одинаковые, а объемы реакторов равны 20 л.

4.1-31. Предложить вариант соединения двух реакторов смешения и вытеснения для получения максимальной производительности продукта при проведении реакции $2A \rightarrow R$ с константой скорости превращения вещества А $k = 4,5 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{мин})$. Объемный расход смеси составляет $0,05 \text{ м}^3/\text{с}$, концентрация вещества А в входном потоке равна $0,4 \text{ моль/л}$.

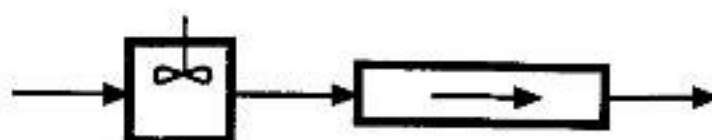
Какова будет производительность системы по продукту R?

4.1-32. Для реакции разложения вещества А по двум направлениям с образованием целевого R и побочного S продуктов дифференциальная селективность является функцией состава смеси: $S'_R = 0,5 + 2x_A^2 - 1,2x_A$, реакцию прекращают при степени превращения $x_A = 0,40$.

Предложить реактор или систему реакторов вытеснения и смешения для получения максимального выхода продукта R и рассчитать их объемы. Расход исходной смеси составляет $0,05 \text{ м}^3/\text{с}$, константы скоростей целевой и побочной реакций соответственно равны $0,3 \text{ с}^{-1}$ и $0,5 \text{ с}^{-1}$.

4.1-33. Для проведения жидкофазной реакции типа $A \rightarrow R$ можно использовать либо реактор смешения, либо каскад реакторов смешения с объемом каждого реактора равным 8% объема единичного реактора смешения. Объемная скорость потока составляет $5,6 \text{ м}^3/\text{ч}$, начальная

Рис. 4.10. К задачам 4.1-29, 4.1-35, 4.1-45



концентрация вещества А в потоке — 30 кмоль/м^3 , константа скорости реакции — $0,8 \text{ ч}^{-1}$.

Каким будет объем единичного реактора смешения и сколько необходимо взять реакторов смешения в каскаде для достижения степени превращения равной 0,8?

4.1-34. В реакторе вытеснения проводится реакция первого порядка и достигается степень превращения 60%.

Как изменится степень превращения, если вместо реактора вытеснения взять три одинаковых реактора смешения, соединенных последовательно, при том же самом реакционном объеме и неизменной нагрузке на реактор?

4.1-35. Определить максимальную производительность установки, состоящей из двух последовательно соединенных реакторов смешения и вытеснения объемом по $0,5 \text{ м}^3$ (см. рис. 4.10) при проведении реакции второго порядка $2A \rightarrow R + S + Q_p$. Константа скорости реакции, $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$, описывается уравнением $k = 4 \cdot 10^2 \exp(-7000/T)$. Степень превращения равна 0,9, концентрация вещества А в потоке — $2,0 \text{ моль/л}$, исходная температура потока — 50°C . Адиабатический разогрев составляет 170°град .

4.1-36. Определить максимальную производительность установки, состоящей из двух последовательно соединенных реакторов смешения объемом по $0,5 \text{ м}^3$, при проведении реакции первого порядка $A \rightarrow R + Q_p$. Константа скорости реакции, с^{-1} , описывается уравнением $k = 4 \cdot 10^9 \exp(-7000/T)$. Степень превращения равна 0,95, концентрация вещества А в потоке — $0,7 \text{ моль/л}$, исходная температура потока — 20°C . Адиабатический разогрев составляет 120°град .

4.1-37. Сравнить производительность по продукту R двух установок (рис. 4.11), состоящих из трех реакторов смешения, соединенных по-

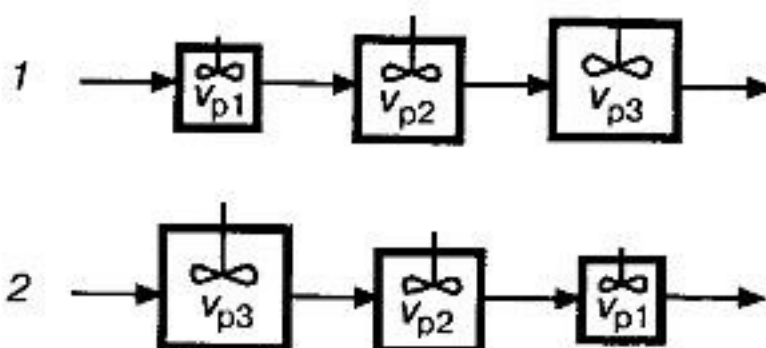


Рис. 4.11. К задачам 4.1-37, 4.1-38

следовательно, при проведении процесса, описываемого реакцией первого порядка типа $A \rightarrow R$ с константой скорости $k = 0,02 \text{ с}^{-1}$. Объемный расход исходного вещества A с концентрацией $C_A = 20,4 \text{ кмоль/м}^3$ составляет $18 \text{ м}^3/\text{ч}$. Объемы реакторов в каскаде: $v_{p1} = 0,15 \text{ м}^3$, $v_{p2} = 0,25 \text{ м}^3$, $v_{p3} = 0,5 \text{ м}^3$.

4.1-38. Процесс, описываемый реакцией второго порядка типа $2A = R$, осуществляется в каскаде из трех реакторов смешения (см. рис. 4.11). Константа скорости превращения вещества A $k = 0,1 \text{ л/(моль·с)}$. Объемный расход исходного вещества A с концентрацией $1,8 \text{ кмоль/м}^3$ равен $18 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Сравнить производительность двух установок по продукту R .

4.1-39. Процесс осуществляется в установке из трех реакторов смешения (см. рис. 4.2). Объемы реакторов: $v_{p1} = 0,01 \text{ м}^3$, $v_{p2} = 0,01 \text{ м}^3$, $v_{p3} = 0,2 \text{ м}^3$. Протекает реакция типа $A \rightarrow R$. Константа скорости реакции $k = 2 \text{ с}^{-1}$. Объемный расход вещества A составляет $18 \text{ м}^3/\text{ч}$, концентрация исходного вещества $A - 2,8 \text{ кмоль/м}^3$. Время пребывания в обеих ветвях установки одинаковое.

Определить производительность установки по продукту R .

4.1-40. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow R$ и осуществляется в установке из трех реакторов смешения (см. рис. 4.2). Объемы реакторов: $v_{p1} = 0,01 \text{ м}^3$, $v_{p2} = 0,01 \text{ м}^3$, $v_{p3} = 0,2 \text{ м}^3$. Константа скорости реакции $k = 2 \text{ с}^{-1}$. Объемный расход вещества A составляет $18 \text{ м}^3/\text{ч}$, концентрация исходного вещества $A - 2,8 \text{ кмоль/м}^3$. Степени превращения в обеих ветвях установки равны.

Определить производительность установки по продукту R .

4.1-41. Процесс осуществляется в установке (см. рис. 4.3). Объем реактора смешения v_{p1} равен четырем объемам реактора вытеснения v_{p2} . Протекает реакция второго порядка типа $2A \rightarrow R$. Концентрация вещества A равна 1 моль/л , а константа скорости превращения вещества $A - 1 \text{ л/(моль·с)}$. Степень превращения в реакторах одинакова и равна $0,8$.

Выразить объемный поток вещества A и его распределение по реакторам через объем реактора вытеснения.

4.1-42. Процесс осуществляется в установке, состоящей из реактора вытеснения и реактора смешения, соединенных последовательно (см. рис. 4.9). Объем реактора смешения v_{p1} равен четырем объемам, v_{p2} реактора вытеснения v_{p3} . Протекает реакция второго порядка типа $2A \rightarrow R$. Концентрация вещества A , моль/л , равна C_{A0} , а константа

скорости превращения вещества $A - 1 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Степень превращения в реакторах одинаковая и равна 0,8.

Определить производительность установки как функцию объема реактора вытеснения и концентрации C_{A0} .

4.1-43. Процесс осуществляется в установке, состоящей из реактора смешения и реактора вытеснения, соединенных последовательно (см. рис. 4.10). Объем реактора смешения равен четырем объемам реактора вытеснения. Протекает реакция первого порядка типа $A \rightarrow R$. Концентрация вещества A , моль/л, равна C_{A0} , а константа скорости превращения вещества $A - 1 \text{ мин}^{-1}$.

Определить производительность установки как функцию объема реактора вытеснения и концентрации C_{A0} для достижения степени превращения вещества A равной 0,8.

4.1-44. Жидкофазный процесс описывается реакцией первого порядка типа $A \rightarrow 2R$ с константой скорости $k = 0,9 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация исходного вещества составляет 2 моль/л, расход реакционной смеси — $0,6 \text{ м}^3/\text{мин}$, требуемая степень превращения — 0,75.

Какое количество реакторов смешения объемом $0,3 \text{ м}^3$ надо соединить последовательно, чтобы степень превращения была не ниже заданной?

4.1-45. Процесс проводится в установке (см. рис. 4.10), состоящей из реактора смешения объемом $0,6 \text{ м}^3$ и реактора вытеснения объемом $0,2 \text{ м}^3$, соединенных последовательно. Протекает реакция типа $A + B = R$ с константой скорости $k = 0,5 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Объемные расходы вещества A составляют $3 \text{ м}^3/\text{ч}$ с концентрацией 3 кмоль/м³, а вещества $B - 4 \text{ м}^3/\text{ч}$ с концентрацией 3 кмоль/м³.

Определить производительность установки по продукту R .

4.1-46. При условиях задачи 4.1-45 определить производительность установки, если реакторы поменять местами.



4.2. СХЕМЫ РЕАКТОРОВ С РЕЦИКЛОМ

4.2.1. Примеры расчета

Пример 4.2-1. Реакция типа $A \rightarrow 2 R$ протекает без изменения объема в установке (рис. 4.12), состоящей из смесителя $См$, реактора вытеснения и делительного устройства $Д$, в котором продукт R полностью отделяется, а непрореагировавшее вещество A возвращается в реактор.

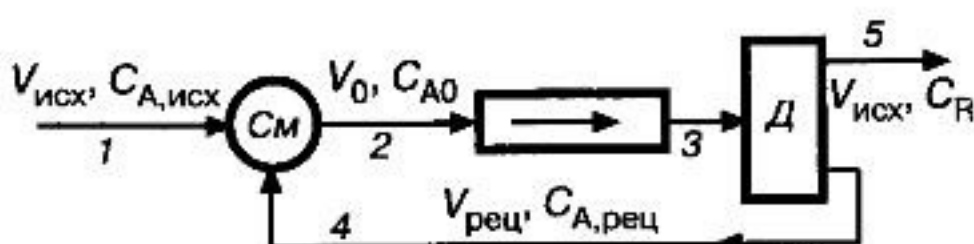


Рис. 4.12. Схема реакционного узла с фракционным рециклом с реактором вытеснения

Концентрация вещества А на выходе из реактора $C_A = 0,48$ кмоль/м³, что соответствует степени превращения в реакторе 0,4. Объем реактора вытеснения равен 120 л. Концентрация вещества А на входе в ХТС $C_{A,исх} = 1,2$ кмоль/м³. Константа скорости реакции $k = 0,03$ с⁻¹.

Определить производительность ХТС по продукту R, объем возвращаемого рецикла.

Решение. Поток ХТС – 1, 2, 3, 4, 5. Уравнение материального баланса для ХТС в целом

$$V_1 C_{A1} = V_5 C_{R5},$$

$$V_1 = V_5.$$

Составим уравнения материального баланса по веществу А для смесителя См, реактора идеального вытеснения (РИВ) и делителя Д:

$$V_1 C_{A1} + V_4 C_{A4} = V_2 C_{A2};$$

$$V_2 C_{A2} = V_3 C_{A3} + V_2 C_{A2} x_A;$$

$$V_3 C_{A3} = V_4 C_{A4} = V_2 C_{A2} (1 - x_A).$$

Материальный баланс по веществу R для РИВ и Д

$$V_2 C_{A2} x_A = v_A V_3 C_{R3} / v_R = v_A V_5 C_{R5} / v_R.$$

Составим уравнения материального баланса по потокам для См, РИВ и Д:

$$V_1 + V_4 = V_2;$$

$$V_2 = V_3;$$

$$V_3 = V_4 + V_5.$$

В записанных девяти уравнениях имеем девять неизвестных: $V_1, V_2, V_4, V_5, C_{A2}, C_{A3}, C_{A4}, C_{R3}$ и C_{R5} .

Базовое расчетное уравнение процесса с реакцией первого порядка

в реакторе вытеснения имеет вид

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - x_A},$$

где $\tau = v_{\text{РИВ}}/V_2$. Учитывая последнее, можно решить систему балансовых уравнений и определить все неизвестные:

$$\tau = \frac{1}{0,03} \ln \frac{1}{1 - 0,4} = 17 \text{ с};$$

$$V_2 = v_{\text{РИВ}}/\tau = 120/17 = 7,06 \text{ л/с};$$

$$C_{A2} = C_{A3}/(1 - x_A) = 0,48/(1 - 0,4) = 0,80 \text{ кмоль/м}^3;$$

$$V_4 C_{A4} = V_3 C_{A3} = V_2 C_{A2} (1 - x_A) = 7,06 \cdot 0,8 (1 - 0,4) = 3,389 \text{ моль/с};$$

$$V_1 C_{A1} = V_2 C_{A2} - V_4 C_{A4} = 7,06 \cdot 0,8 - 3,389 = 2,259 \text{ моль/с};$$

$$V_1 = 2,259/1,2 = 1,8825 \text{ л/с};$$

$$V_4 - V_2 - V_1 = 7,06 - 1,8825 = 5,1775 \text{ л/с};$$

$$N_R = V_5 C_{R5} = V_3 C_{R3} = V_2 C_{A2} x_A v_R = 7,06 \cdot 0,8 \cdot 0,4 \cdot 2 = 4,518 \text{ моль/с}.$$

Пример 4.2-2. Реакция типа $A \rightarrow 2R$ протекает без изменения объема и проводится в установке (см. рис. 4.12), состоящей из смесителя $См$, реактора вытеснения и делительного устройства D , в котором продукт R полностью отделяется, а непрореагировавшее вещество A возвращается в реактор. Константа скорости реакции равна $0,025 \text{ с}^{-1}$. Концентрация вещества A на выходе из реактора составляет $0,36 \text{ моль/л}$, что соответствует степени превращения в реакторе $0,4$. Объем реактора равен 150 л . Концентрация вещества A в исходном потоке составляет $0,8 \text{ кмоль/м}^3$.

Определить объем рецикла, концентрацию вещества A в рецикле и производительность по продукту R .

Решение. Определяем концентрацию вещества A на входе в реактор:

$$C_{A0} = \frac{C_A}{1 - x_A} = \frac{0,36}{1 - 0,4} = 0,6.$$

Рассчитываем время пребывания в реакторе:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - x_A} = \frac{1}{0,023} \ln \frac{1}{1 - 0,4} = 20,4 \text{ с}.$$

Находим объемный расход на входе в реактор:

$$V_0 = v_p / \tau = 150 / 20,4 = 7,35 \text{ л/с} = 26,42 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Составляем уравнения материального баланса по веществу А для смесителя: $V_0 C_{A0} = V_{\text{исх}} C_{A, \text{исх}} + V_{\text{рец}} C_{\text{рец}}$ и делителя: $V_{\text{рец}} C_{\text{рец}} = V_0 C_A$. Используя эти два уравнения, находим исходный объемный поток на входе в систему:

$$V_{\text{исх}} = \frac{V_0 (C_{A0} - C_A)}{C_{\text{исх}}} = \frac{26,42 \cdot (0,6 - 0,36)}{0,8} = 7,93 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Определяем объемный расход рецикла:

$$V_{\text{рец}} = V_0 - V_{\text{исх}} = 26,42 - 7,93 = 18,49 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Рассчитываем концентрацию вещества А в рецикле:

$$C_{\text{рец}} = \frac{V_0 C_A}{V_{\text{рец}}} = \frac{26,42 \cdot 0,36}{18,49} = 0,51 \text{ кмоль/м}^3.$$

Находим производительность по продукту R:

$$N_R = N_{A, \text{исх}} v_R / v_A = V_{A, \text{исх}} C_{A, \text{исх}} v_R / v_A = 7,93 \cdot 0,8 \cdot 2/1 = 12,68 \text{ моль/ч}.$$

Пример 4.2-3. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$ и проводится в установке, состоящей из смесителя См, реактора идеального смешения, делительного устройства Д (рис. 4.13). Производительность по продукту А составляет 24,3 кмоль/ч, объемный расход исходной смеси — 10,2 м³/ч. Концентрация вещества А на выходе из реактора равна 0,92, а в рецикле — 2,38 кмоль/м³. Объем реактора равен 300 л.

Определить объем рецикла и рассчитать константу скорости реакции.

Решение. Определяем концентрацию вещества А на входе в установку:

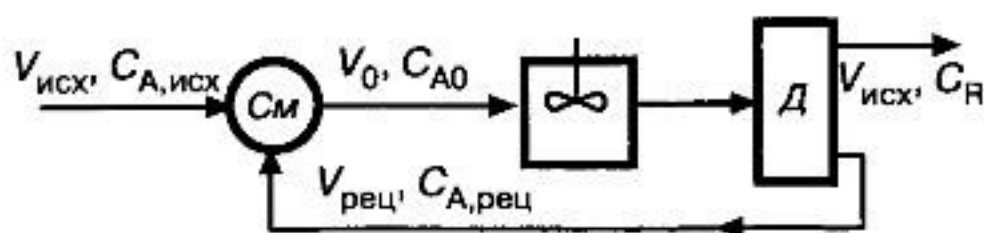


Рис. 4.13. Схема реакционного узла с фракционным рециклом с реактором смешения

$$C_{A, \text{исх}} = \frac{N_{A, \text{исх}}}{V_{\text{исх}}} = \frac{24,3}{10,2} = 2,38 \text{ кмоль/м}^3.$$

Рассчитываем степень превращения в реакторе:

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = \frac{2,38 - 0,92}{2,38} = 0,613.$$

Определяем производительность установки по продукту R:

$$N_R = N_{A, \text{исх}} \frac{v_R}{v_A} = 24,3 \frac{1}{2} = 12,15 \text{ кмоль/ч.}$$

Находим концентрацию вещества R на выходе из реактора:

$$C_R = C_{A0} \cdot x_A \frac{v_R}{v_A} = 2,38 \cdot 0,613 \frac{1}{2} = 0,729 \text{ кмоль/м}^3.$$

Рассчитываем объемный поток на входе в реактор:

$$V_0 = N_R / C_R = 12,15 / 0,729 = 16,66 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Определяем время пребывания в реакторе:

$$\tau = \frac{v_p}{V_0} = \frac{300}{16,66} \frac{3600}{1000} = 64,78 \text{ с,}$$

но

$$\tau = \frac{x_A}{k C_{A0} (1 - x_A)^2}$$

и, следовательно,

$$k = \frac{x_A}{\tau C_{A0} (1 - x_A)^2} = \frac{0,613}{64,78 \cdot 2,38 (1 - 0,613)^2} = 0,0266 \text{ м}^3 / (\text{кмоль} \cdot \text{с}).$$

Пример 4.2-4. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости $k = 0,065 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Концентрация вещества R в выходном потоке равна $2,5 \text{ кмоль/м}^3$. Процесс проводится в установке (см. рис. 4.13), состоящей из смесителя См, реактора и делителя Д, где полностью отделяется продукт R, а непрореагировавшее вещество A возвращается в реактор. Установка перерабатывает 20 кмоль/ч исходного вещества, которое поступает с концентрацией $1,4 \text{ кмоль/м}^3$. Сте-

пень превращения вещества А в реакторе составляет 0,7, а концентрация вещества А в рецикле равна концентрации его на входе в установку.

Определить производительность установки по продукту R, необходимый объем реактора смешения, объем рецикла и концентрацию вещества R в выходном потоке.

Решение. Определяем объемный поток на входе в установку:

$$V_{\text{исх}} = V_{A, \text{исх}} / C_{A, \text{исх}} = 20 / 1,4 = 14,28 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Рассчитываем производительность установки по продукту R:

$$N_R = N_{A, \text{исх}} \frac{v_R}{v_A} = 20 \frac{1}{2} = 10 \text{ кмоль/ч}.$$

Находим концентрацию вещества А на выходе из реактора:

$$C_A = C_{A0}(1 - x_A) = 1,4 \cdot (1 - 0,7) = 0,42 \text{ кмоль/м}^3.$$

Определяем концентрацию вещества R на выходе из реактора:

$$C_R = C_{A0} x_A \frac{v_R}{v_A} = 1,4 \cdot 0,72 \frac{1}{2} = 0,5 \text{ кмоль/м}^3.$$

Рассчитываем объемный поток на входе в реактор:

$$V_0 = V_R / C_R = 10 / 0,5 = 20 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Находим объемный поток рецикла:

$$V_{\text{рец}} = V_0 - V_{\text{исх}} = 20,0 - 14,28 = 5,72 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Определяем время пребывания в реакторе:

$$\tau = \frac{x_A}{k C_{A0}(1 - x_A)^2} = \frac{0,7}{0,065 \cdot 1,4 \cdot (1 - 0,7)^2} = 85,47 \text{ с}.$$

Рассчитываем объем реактора смешения:

$$V_p = V_0 \tau = 20,0 \cdot 85,47 / 3600 = 0,475 \text{ м}^3.$$

Находим концентрацию вещества R на выходе из установки:

$$V_{\text{исх}} = V_{\text{вых}} \text{ и } C_R = N_R / V_{\text{вых}} = 10 / 14,28 = 0,7 \text{ кмоль/м}^3.$$

Пример 4.2-5. В установке, состоящей из смесителя См, реактора смешения и делителя Д (см. рис. 4.13), осуществляется реакция типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 1,8 \text{ ч}^{-1}$ и $k_2 = 0,8 \text{ ч}^{-1}$. В делителе Д вещество А отделяется от продуктов реакции и с концентрацией, равной концентрации вещества А в исходном потоке, возвращается в

реактор. Объемный расход с концентрацией вещества А 2,5 моль/л составляет 120 л/мин.

Определить максимальную часовую производительность установки по продукту R, объем реактора смешения и объем рецикла.

Решение. Максимальная производительность по продукту R будет соответствовать его максимальной концентрации, которая соответственно будет определяться оптимальным временем пребывания (см. табл. 2.1).

Рассчитываем оптимальное время пребывания реакционной смеси в реакторе смешения:

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}} = \frac{1}{\sqrt{1,8 \cdot 0,8}} = 0,83 \text{ ч.}$$

Определяем концентрации веществ А и R на выходе из реактора:

$$C_A = \frac{1}{1 + k_1 \tau} = \frac{2,5}{1 + 1,8 \cdot 0,83} = 1,0 \text{ кмоль/м}^3;$$

$$C_R = \frac{C_{A0}}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)} = \frac{2,5}{(1 + 1,8 \cdot 0,83)(1 + 0,8 \cdot 0,83)} = 0,6 \text{ кмоль/м}^3.$$

Находим степень превращения вещества А:

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = \frac{2,5 - 1,0}{2,5} = 0,6.$$

Из материального баланса по веществу А $V_0 C_{A0}(1 - x_A) = V_{\text{рец}} C_{A0}$ и баланса по потокам для смесителя объемом $V_0 = V_{\text{исх}} + V_{\text{рец}}$ находим, что

$$V_0 = V_{\text{исх}}/x_A = 120/0,6 = 200 \text{ л/мин.}$$

Определяем объемный расход рецикла:

$$V_{\text{рец}} = V_0 - V_{\text{исх}} = 200 - 120 = 80 \text{ л/мин.}$$

Рассчитываем производительность по продукту R:

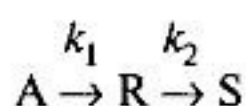
$$N_R = V_0 C_R = 200 \cdot 0,6 \frac{60}{1000} = 7,2 \text{ кмоль/ч.}$$

Определяем объем реактора смешения:

$$v_p = V_0 \tau = 200 \cdot 0,83 \frac{60}{1000} = 9,96 \text{ м}^3.$$

Пример 4.2-6. Процесс проводится в установке с рециклом (см. рис. 4.12).

Рассчитать минимальную длину реактора вытеснения диаметром 25 мм для проведения жидкофазного процесса, описываемого сложной последовательной реакцией типа



с константами скоростей $k_1 = 2,8 \text{ мин}^{-1}$ и $k_2 = 3,2 \text{ мин}^{-1}$, соответствующую максимальной производительности по продукту R. Объемный расход вещества A с концентрацией $3,6 \text{ кмоль/м}^3$ составляет 240 л/ч . Концентрация вещества A в рецикле равна исходной.

Решение. Минимальный объем реактора вытеснения будет соответствовать оптимальному времени пребывания реакционной смеси в реакторе вытеснения, которое для рассматриваемого условия определяется уравнением (см. табл. 2.2)

$$\tau = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2} = \frac{\ln \frac{2,8}{3,2}}{2,8 - 3,2} = 0,33 \text{ мин.}$$

Определяем концентрацию вещества A на выходе из реактора по уравнению

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 \tau} = 36 e^{-2,8 \cdot 0,33} = 1,43 \text{ кмоль/м}^3,$$

что соответствует степени превращения вещества A равной 0,6.

Из материального баланса по веществу A $V_0 C_{A0} (1 - x_A) = V_{\text{рец}} C_{A0}$ и баланса по потокам для смесителя $V_0 = V_{\text{исх}} + V_{\text{рец}}$ находим

$$V_0 = V_{\text{исх}} / x_A = 240 / 0,6 = 400 \text{ л/ч.}$$

Рассчитываем объем реактора вытеснения:

$$v_{\text{рец}} = V_0 \tau = 400 \cdot 0,33 / 60 = 2,2 \text{ л.}$$

Определяем длину реактора вытеснения:

$$L = \frac{4v_p}{\pi D^2} = \frac{4 \cdot 2,2 \cdot 10^{-3}}{3,14 (25 \cdot 10^{-3})^2} = 4,48 \text{ м.}$$

4.2.2. Задачи

Задания этого раздела в основном связаны с расчетом режима установки с рециклом, состоящей из смесителя, реактора и делителя. Реактор – идеального вытеснения (см. рис. 4.12) или идеального смешения (рис. 4.13). В делителе полностью разделяются продукт реакции, который выводится из системы, и остатки исходного вещества, возвращающегося в реактор через смеситель. Имеющийся в реакционном потоке инертный компонент разделяется между рециркулирующим и отходящим потоками.

4.2-1. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 2R$ и проводится в установке, состоящей из смесителя C_m , реактора и делительного устройства D (см. рис. 4.12). Константа скорости реакции равна $0,025 \text{ с}^{-1}$. Концентрация вещества A на выходе из реактора составляет $0,36 \text{ моль/л}$, что соответствует степени превращения в реакторе $0,4$. Объем реактора вытеснения равен 75 л . Концентрация вещества A в исходном потоке и рецикле составляет $0,8 \text{ кмоль/м}^3$.

Определить объем рецикла и производительность по продукту R .

4.2-2. Процесс проводится в установке (см. рис. 4.13). В реакторе идеального смешения протекает реакция $A \rightarrow R$. Производительность по продукту R составляет 10 кмоль/ч . Константа скорости реакции равна $0,06 \text{ с}^{-1}$. Степень превращения в реакторе составляет $0,8$, объем реактора смешения – $0,2 \text{ м}^3$, концентрация вещества A в исходном потоке – $0,4 \text{ кмоль/м}^3$.

Определить объем рецикла и концентрацию вещества A в рецикле.

4.2-3. Процесс проводится в установке (см. рис. 4.12). В реакторе идеального вытеснения объемом 10 л протекает реакция $A \rightarrow R$. Производительность по продукту R составляет 10 кмоль/ч , константа скорости реакции – $0,04 \text{ с}^{-1}$, степень превращения в реакторе – $0,6$, концентрация вещества A в исходном потоке – $2,5 \text{ кмоль/м}^3$.

Определить объем рецикла и концентрацию вещества A в рецикле.

4.2-4. Процесс проводится в установке (см. рис. 4.12). В реакторе идеального вытеснения протекает реакция $A \rightarrow R$. Производительность по продукту R составляет $1,8 \text{ кмоль/ч}$, константа скорости реакции – $0,02 \text{ с}^{-1}$. Концентрация вещества A в исходном потоке равна $2,5 \text{ кмоль/м}^3$, на выходе из реактора – $1,05 \text{ кмоль/м}^3$.

Определить объем рецикла, концентрацию вещества A в рецикле и объем реактора.

4.2-5. Процесс проводится в установке (см. рис. 4.12). В реакторе идеального вытеснения протекает реакция $A \rightarrow R$. Производительность по продукту R составляет 2,4 кмоль/ч. Константа скорости реакции равна $0,03 \text{ с}^{-1}$, степень превращения в реакторе — 0,6, концентрация вещества A в исходном потоке и рецикле — $1,6 \text{ кмоль/м}^3$, концентрация вещества A на выходе из ректора — $0,64 \text{ кмоль/м}^3$.

Определить объем рецикла и объем реактора.

4.2-6. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow 1,5R$. Константа скорости реакции равна $0,025 \text{ с}^{-1}$, концентрация вещества A в исходном потоке и рецикле — $1,8 \text{ кмоль/м}^3$, а на выходе из реактора — $0,9 \text{ кмоль/м}^3$. Процесс проводится в реакторе вытеснения объемом 140 л (см. рис. 4.12).

Определить объем рецикла и производительность установки по исходному веществу.

4.2-7. В реакторе идеального вытеснения объемом 150 л (см. рис. 4.12) протекает реакция $A \rightarrow 2R$. Константа скорости реакции равна $0,015 \text{ с}^{-1}$, степень превращения в реакторе — 0,4, концентрация вещества A в исходном потоке — $0,8 \text{ кмоль/м}^3$, а на выходе из реактора — $0,36 \text{ кмоль/м}^3$.

Определить объем рецикла и концентрацию вещества A в рецикле, а также производительность установки по исходному веществу.

4.2-8. В реакторе идеального смешения (см. рис. 4.13) протекает реакция $2A \rightarrow R$. Производительность по продукту A составляет 18,36 кмоль/ч, константа скорости реакции равна $1,25 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$, степень превращения в реакторе — 0,7, концентрация вещества A в исходном потоке и в рецикле — 3 кмоль/м^3 .

Определить производительность установки по продукту R, объем реактора и объем рецикла.

4.2-9. В реакторе идеального смешения (см. рис. 4.13) протекает реакция $2A \rightarrow R$. Производительность по продукту A составляет 16,2 кмоль/ч, константа скорости реакции — $0,05 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$, степень превращения в реакторе — 0,65, концентрация вещества A в исходном потоке и в рецикле — $1,7 \text{ кмоль/м}^3$.

Определить производительность установки по продукту R, объем реактора и объем рецикла.

4.2-10. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$. Производительность установки (см. рис. 4.12) по продукту A составляет 15,12 кмоль/ч, объемный расход вещества A — $8,4 \text{ м}^3/\text{ч}$, концентрация вещества A на

выходе из реактора — 0,54, а в рецикле — 1,8 кмоль/м³. Объем реактора смешения равен 1200 л.

Определить объем рецикла и константу скорости реакции.

4.2-11. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$. Производительность установки (см. рис. 4.13) по продукту А составляет 30,0 кмоль/ч, константа скорости реакции — 0,029 м³/(кмоль·с), концентрация вещества R в выходном потоке — 2,5 кмоль/м³, объем рецикла — 10,8 м³/ч, концентрация вещества А на выходе из реактора — 1,125 кмоль/м³.

Определить производительность установки по продукту R, объем реактора смешения, концентрацию вещества А в рецикле и степень превращения вещества А в реакторе.

4.2-12. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости 0,065 м³/(кмоль·с). Концентрация вещества R в выходном потоке равна 2,5 кмоль/м³. Процесс проводится в установке (см. рис. 4.12), состоящей из смесителя См, реактора вытеснения и делителя Д, где отделяется продукт R, а непрореагировавшее вещество А возвращается в цикл. Установка перерабатывает 20 кмоль/ч исходного вещества, которое поступает с концентрацией 1,4 кмоль/м³. Степень превращения вещества А в реакторе равна 0,7, а концентрация вещества А в рецикле — концентрации его на входе в установку.

Определить производительность установки по продукту R, необходимый объем реактора вытеснения, объем рецикла и концентрацию вещества R в выходном потоке.

4.2-13. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости $k = 0,065$ м³/(кмоль·с). Концентрация вещества R в выходном потоке равна 2,5 кмоль/м³. Процесс проводится в установке (см. рис. 4.12), состоящей из смесителя См, реактора вытеснения и делителя Д, где отделяется продукт R, а непрореагировавшее вещество А возвращается в цикл. Установка перерабатывает 20 кмоль/ч исходного вещества, которое поступает с концентрацией 1,4 кмоль/м³. Степень превращения вещества А в реакторе составляет 0,7, а концентрация вещества А в рецикле равна концентрации его на входе в установку.

Определить производительность установки по продукту R, необходимый объем реактора вытеснения, объем рецикла и концентрацию вещества R в выходном потоке.

4.2-14. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$ и проводится в установке, состоящей из смесителя См, реактора вытеснения и делителя Д (см. рис. 4.12), вырабатывает 9 кмоль/ч продукта R с концентрацией

его в выходном потоке 1 кмоль/м^3 . Константа скорости реакции составляет $0,05 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$, концентрация вещества А в рецикле равна концентрации его на входе в установку, концентрация вещества А на выходе из реактора — $0,4 \text{ кмоль/м}^3$.

Определить объемный поток исходного вещества, необходимый объем реактора вытеснения, объем рецикла.

4.2-15. Процесс описывается реакцией типа $A \rightarrow R$ с константой скорости равной $0,07 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ и проводится в установке, состоящей из смесителя См, реактора вытеснения и делителя Д (см. рис. 4.12). Установка перерабатывает $16,8 \text{ кмоль/ч}$ вещества А. Концентрация исходного вещества составляет $1,2 \text{ кмоль/м}^3$. Степень превращения вещества А в реакторе равна $0,85$.

Определить необходимый объем реактора вытеснения и концентрацию вещества А в рецикле, если объем рецикла составляет $5,76 \text{ м}^3/\text{ч}$.

4.2-16. Процесс, описываемый реакцией типа $2A \rightarrow R$, проводится в установке, состоящей из смесителя См, реактора вытеснения и делителя Д (см. рис. 4.12). Концентрация вещества А в рецикле равна концентрации его на входе в установку и составляет $1,2 \text{ кмоль/м}^3$. Концентрация вещества А на выходе из реактора равна $0,334 \text{ кмоль/м}^3$. Объем реактора вытеснения равен 140 л .

Определить объем рецикла, константу скорости.

4.2-17. Процесс, описываемый реакцией типа $2A \rightarrow R$, проводится в установке (см. рис. 4.12), состоящей из смесителя См, реактора вытеснения и делителя Д, которая вырабатывает 7 кмоль/ч продукта R. Константа скорости реакции равна $0,07 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Концентрация вещества А в рецикле и концентрации его на входе в установку составляют $1,4 \text{ кмоль/м}^3$. Объем реактора вытеснения равен 120 л .

Определить необходимый объем рецикла и концентрацию веществ А и R на выходе из реактора.

4.2-18. В установке, состоящей из смесителя См, реактора смешения и делителя Д (см. рис. 4.13), осуществляется реакция типа $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ с константами скоростей $k_1 = 2,3 \text{ ч}^{-1}$ и $k_2 = 1,2 \text{ ч}^{-1}$. Концентрации вещества А в исходном потоке и в рецикле равны. Объемный расход вещества А с концентрацией $3,5 \text{ моль/л}$ составляет 110 л/мин .

Определить производительность установки по продукту R, объем реактора смешения и объем рецикла.

4.2-19. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$ (см. рис. 4.13). Производительность по продукту А составляет 12,15 кмоль/ч. Объем реактора смешения равен 300 л. Концентрации вещества А в исходном потоке и рецикле составляют 2,38 кмоль/м³. Концентрация вещества А после реактора равна 0,92 кмоль/м³.

Определить объем рецикла и константу скорости реакции.

4.2-20. Процесс описывается сложной реакцией типа $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ и проводится в установке, состоящей из смесителя См, реактора вытеснения и делителя Д (см. рис. 4.12), где вырабатывается 7 кмоль/ч продукта R. Константы скоростей реакции $k_1 = 1,8 \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 2,3 \text{ мин}^{-1}$. Концентрации вещества А в рецикле и на входе в установку равны 3,8 кмоль/м³. Объемный расход исходного вещества составляет 250 л/ч.

Определить минимальный объем реактора вытеснения и объем рецикла для достижения заданной производительности по продукту R.

4.2-21. Процесс описывается сложной реакцией типа $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ и проводится в установке, состоящей из смесителя См, реактора вытеснения и делителя Д (см. рис. 4.12). Константы скоростей реакции $k_1 = 2,5 \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 3,6 \text{ мин}^{-1}$. Концентрации вещества А в рецикле и на входе в установку составляют 4,6 кмоль/м³. Объемный расход исходного вещества равен 240 л/ч.

Определить минимальный объем реактора вытеснения, объем рецикла и производительность по продукту R.

4.2-22. Процесс описывается сложной реакцией типа $A \xrightarrow{k_1} R, A \xrightarrow{k_2} S$ и проводится в установке, состоящей из смесителя См, реактора вытеснения и делителя Д (см. рис. 4.12). Константы скоростей реакции $k_1 = 3,4 \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 2,3 \text{ мин}^{-1}$. Степень превращения вещества А в реакторе составляет 65%. Концентрации вещества А в рецикле и на входе в установку равны 4,1 кмоль/м³. Объемный расход исходного вещества составляет 210 л/ч.

Определить объем реактора вытеснения, объем рецикла и производительность по продукту R.

4.2-23. Реакция $2A \rightarrow R$, где $k = 6,01 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$, проходит в РИВ с рециклом (см. рис. 4.12). Продукт в исходном растворе отсутствует. Концентрация вещества А в исходном потоке и рецикле равна 2 кмоль/м³. Производительность реактора по продукту составляет $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/с}$. Объем реактора 1 м³.

Определить объемную скорость рецикла и производительность системы по веществу А.

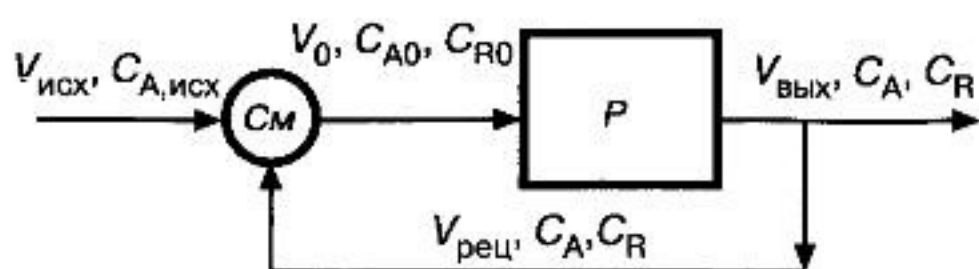


Рис. 4.14. Схема реакционного узла с полным рециклом:

См — смеситель, P — реактор

4.2-24. Жидкофазная необратимая реакция $2A \rightarrow B$ с константой скорости $k = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ проводится в реакторе смешения объемом $0,8 \text{ м}^3$. Концентрация вещества A в исходном потоке равна $1,65 \text{ кмоль/м}^3$. Проанализировать, как введение рецикла (рис. 4.14) может повлиять на степень превращения и производительность по продукту, если общая нагрузка остается без изменений. Исходная скорость подачи $V_{\text{исх}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$, а объемная скорость рецикла составляет $0,25$ исходной скорости подачи.

4.2-25. Процесс описывается реакцией типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости превращения вещества A $k = 0,03 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Процесс проводится в системах реакторов: 1) РИС с рециклом (см. рис. 4.12); 2) РИВ с рециклом (см. рис. 4.12). Производительность по продукту на выходе из системы составляет 2 кмоль/ч , степень превращения вещества A в реакторе — $0,6$. Объем реактора равен $0,4 \text{ м}^3$. Концентрация вещества A в исходном потоке равна $0,8 \text{ кмоль/м}^3$.

Определить объем рецикла и концентрацию вещества A в рецикле для случаев 1) и 2).

4.2-26. Реакция $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R$ проводится в РИС с полным рециклом (см. рис. 4.14). Константа скорости прямой реакции $k_1 = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, а обратной $k_2 = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. В исходном потоке вещество R отсутствует. Общая скорость подачи $V_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$. Отношение объемной скорости рецикла к общей скорости подачи равно $0,2$. Объем реактора равен $1,6 \text{ м}^3$. Начальная концентрация вещества A $C_{A, \text{исх}} = 1,05 \text{ кмоль/м}^3$.

Определить концентрацию продукта и производительность системы по продукту.

4.2-27. Реакция $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} S$, где R — продукт, проходит в РИС с полным рециклом (см. рис. 4.14). Константы скоростей реакций: $k_1 = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $k_2 = k_3 = k_4 = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Объем реактора $1,5 \text{ м}^3$, отношение объемной скорости рецикла к скорости подачи $V_{\text{рец}}/V_0 = 0,19$. Начальная концентрация исходного вещества $C_{A, \text{исх}} = 1,1 \text{ кмоль/м}^3$. Скорость подачи $V_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$.

Определить концентрацию продукта и производительность системы по продукту для системы с рециклом и РИС без рецикла.

4.2-28. Для реакций $A \xrightarrow{k_1} R$, $2A \xrightarrow{k_2} S + D$ константы скоростей $k_1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$, объем смешения реактора — 2 м^3 . Производительность системы по исходному веществу — 1 кмоль/с . Концентрация вещества A в исходном потоке — 2 кмоль/м^3 . Отношение объемной скорости рецикла к общей скорости подачи — $0,15$.

Найти концентрацию продукта R и производительность системы по продукту с полным рециклом (см. рис. 4.14) и без рецикла.

4.2-29. Реакция $A \xrightarrow{k_1} R \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} S$, где R — продукт, проходит в РИС с полным рециклом (см. рис. 4.14). Константы скорости реакций: $k_1 = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 3,2 \cdot 10^{-3}$; $k_3 = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Объем реактора — $0,8 \text{ м}^3$. Отношение объемной скорости рецикла к общей скорости подачи $V_{\text{рецик}}/V_0 = 0,17$. Начальные концентрации исходных веществ и продукта, кмоль/м^3 : $C_{A,\text{исх}} = 1,65$; $C_{S,\text{исх}} = 0$; $C_{R,\text{исх}} = 0$. Плотность реакционной смеси остается постоянной. Скорость подачи $V_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$.

Определить производительность системы по продукту R и концентрацию продукта в выходящем потоке.

4.2-30. Реакции $A + B \xrightarrow{k_1} R$ и $B \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} S$ проводится в РИС с полным рециклом (см. рис. 4.14). Константы скорости реакции: $k_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$; $k_2 = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $k_3 = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. В начальный момент времени $C_{S,\text{исх}} = C_{R,\text{исх}} = 0$. Общая скорость подачи $V_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$. Отношение объемной скорости рецикла к общей скорости подачи равно $0,20$. Объем реактора — $1,6 \text{ м}^3$. Начальные концентрации исходных веществ: $C_{A,\text{исх}} = 1,05 \text{ кмоль/м}^3$; $C_{B,\text{исх}} = 2,4 \text{ кмоль/м}^3$.

Определить производительность системы по продукту R и концентрацию продукта R .

4.2-31. Реакция $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ ($k_1 = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) проходит в РИВ с рециклом (см. рис. 4.12). Объем реактора — $0,67 \text{ м}^3$. Начальные концентрации: $C_{A,\text{исх}} = 0,25 \text{ кмоль/м}^3$; $C_{S,\text{исх}} = C_{R,\text{исх}} = 0 \text{ кмоль/м}^3$; R — продукт реакции. Производительность по исходному веществу равна $4 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/с}$.

Определить: объем рецикла, если время пребывания в РИВ составляет 333 с ; производительность по продукту; концентрацию вещества A в рецикле, если после сепаратора происходит полное разделение

продуктов и непрореагировавшего вещества А, причем концентрация вещества А в рецикле такая же, как на входе в установку.

4.2-32. Реакция $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ ($k_1 = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) проходит в РИС с рециклом (см. рис. 4.14). Объем реактора — $1,0 \text{ м}^3$. Начальные концентрации $C_{A,\text{исх}} = 0,5 \text{ кмоль/м}^3$; $C_{S,\text{исх}} = C_{R,\text{исх}} = 0 \text{ кмоль/м}^3$; R — продукт реакции. Производительность по исходному веществу равна $125 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/с}$. Делитель полностью отделяет продукт от непрореагировавшего вещества А. Концентрация вещества А в рецикле равна его концентрации в исходном потоке. Система работает таким образом, что достигается максимальная концентрация продукта R в реакторе.

Определить: 1) отношение объемной скорости рецикла к общей скорости подачи; 2) производительность по продукту; 3) концентрацию вещества А в растворе, подаваемом в реактор.

■ 4.3. ОПТИМАЛЬНЫЙ ОБЪЕМ И СЕБЕСТОИМОСТЬ

4.3.1. Пример расчета

Установка (см. рис. 4.12) производит $3,6 \text{ кмоль/ч}$ продукта R по реакции типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости $k = 1,2 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$. Концентрация вещества А в исходном потоке равна $0,5 \text{ моль/л}$. Стоимость исходного вещества А составляет 120 руб./кмоль . Процесс проводится в реакторе вытеснения, стоимость обслуживания которого равна $0,08 \text{ руб./(\text{м}^3 \cdot \text{с})}$. После реактора смесь разделяется на продукт и исходное вещество А с концентрацией равной $0,5 \text{ моль/л}$ и возвращается в реактор. Стоимость процесса разделения выражается через стоимость возвращаемого вещества А, цена которого, естественно, ниже первоначальной и равной 75 руб./кмоль .

Определить оптимальную степень превращения вещества А в реакторе, соответствующую минимальным затратам на производство заданного количества продукта, объем реактора вытеснения и себестоимость продукта R.

Решение. Себестоимость продукта R состоит из стоимости исходного вещества А, которое необходимо для получения заданного количества продукта R, стоимости оборудования и его обслуживания, а также стоимости делительной установки, которая выражается стоимостью возвращаемого вещества А.

В установках с фракционным рециклом количество продукта R, получаемого в установке, эквивалентно количеству исходного веществ-

ва А, подаваемого в установку, и не зависит от степени превращения вещества А. В данном примере количество вещества А, необходимое для получения заданного количества вещества R, $N_{A0} = N_R(v_A/v_R)$. Его стоимость определится как произведение количества вещества А на цену вещества А.

Стоимость реактора и его обслуживания определится как произведение объема реактора на стоимость его обслуживания, причем объем реактора зависит от степени превращения вещества А.

Объем реактора вытеснения для данного типа реакций

$$v_p = \frac{V_0 C_{A0} x_A}{k C_{A0}^2 (1 - x_A)}, \quad \text{но } V_0 C_{A0} x_A = 2N_R.$$

Стоимость разделительной установки определится как произведение количества возвращаемого вещества А и его возвратной цены. Количество возвращаемого вещества А находим из уравнения материального баланса для делителя по веществу А

$$V_0 C_A = V_{\text{рец}} C_{A \text{ рец}} \quad \text{или} \quad V_0 C_{A0} (1 - x_A) = V_{\text{рец}} C_{A \text{ рец}},$$

но $0,5 V_0 C_{A0} x_A = N_R$ и, следовательно,

$$V_{\text{рец}} C_{A \text{ рец}} = (2N_R/x_A)(1 - x_A).$$

Таким образом, затраты на изготовление продукта R

$$S = 2N_R C_{A0} + \frac{2N_R}{k C_{A0}^2 (1 - x_A)} C_p + \frac{2N_R}{x_A} (1 - x_A) C_{A \text{ рец}},$$

где C_{A0} — стоимость исходного вещества А, руб.; C_p — стоимость обслуживания реактора, руб.; $C_{A \text{ рец}}$ — стоимость возвращаемого вещества А, руб.

Для определения оптимальной степени превращения необходимо взять производную данного уравнения по x и приравнять ее нулю.

Таким образом,

$$S'_x = \frac{2N_R k C_{A0}}{[k C_{A0}^2 (1 - x_A)]^2} C_p - \frac{2N_R}{x_A^2} C_{A \text{ рец}} = 0.$$

Решая это уравнение относительно x_A , получаем $x_A = 0,94$.

Оптимальный объем реактора

$$v_p = \frac{2N_R}{kC_{A0}^2(1-x_A)} = \frac{2 \cdot 1}{1,2 \cdot 0,5^2(1-0,94)} = 0,11 \text{ м}^2.$$

Себестоимость продукта R

$$\begin{aligned} \frac{S}{N_R} &= \frac{2N_R C_{A0} + \frac{2N_R C_p}{kC_{A0}^2(1-x_A)} + \frac{2N_R C_{\text{Ареци}}}{x_A}(1-x_A)}{N_R} = \\ &= \frac{2 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 120 + \frac{2 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,08}{1,2 \cdot 0,5^2(1-0,94)} + \frac{2 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 75}{0,96}(1-0,94)}{1 \cdot 10^{-3}} = \\ &= 258,45 \text{ руб./кмоль R.} \end{aligned}$$

4.3.2. Задачи

4.3-1. Реакция типа $2A = R$ с константой скорости равной $2,4 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{мин})$ осуществляется в установке, состоящей из смесителя C_m , реактора вытеснения и делителя D (см. рис. 4.12). Цена исходного вещества A составляет 30 руб./моль, а цена обслуживания реактора — 18 руб./($\text{мин} \cdot \text{м}^3$). Стоимость делителя и цена его обслуживания выражаются через цену возвращаемого вещества A равную 12 руб./моль. Производительность установки по продукту R составляет 15 кмоль/ч. Исходный раствор вещества A имеет концентрацию 1,8 моль/л.

Определить оптимальный объем реактора вытеснения, степень превращения и себестоимость продукта R.

4.3-2. При проведении обратимой реакции первого порядка $A \rightleftharpoons R$ с константой скорости $k = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и константой равновесия $K_p = 5,5$ необходимо получать $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/с}$ продукта R. Для проведения процесса может быть использован единичный реактор смешения либо реактор смешения в схеме с фракционным рециклом (см. рис. 4.13). Стоимость исходного вещества A составляет 640 руб./кмоль, производственные затраты на обслуживание реактора — 8,4 руб./($\text{м}^3 \cdot \text{с}$), а на обслуживание разделительной установки оцениваются стоимостью возвратного вещества A и равны 140 руб./кмоль A. Концентрация вещества A в входном потоке равна 0,2 моль/л. Делительная установка полностью выделяет продукт, концентрация вещества A в рецикле составляет 0,2 моль/л.

Определить объемы реакторов для предлагаемых двух вариантов, скорость подачи исходной смеси и степени превращения вещества А, при которых обеспечиваются минимальные затраты на осуществление данного процесса.

4.3-3. Требуется получать $4,2 \cdot 10^{-3}$ кмоль/с продукта R по реакции $A \rightarrow 2R$ с константой скорости $7,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Концентрация вещества А в потоке равна 4 кмоль/м^3 . Стоимость исходного вещества А составляет 450 руб./кмоль. Процесс осуществляется в проточном реакторе смешения, стоимость обслуживания которого равна $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ руб./(\text{м}^3 \cdot \text{с})}$.

Определить оптимальную степень превращения, оптимальный объем реактора и объемный поток вещества А.

4.3-4. Процесс, описанный в задаче 4.3-3, осуществляется в установке с делителем (см. рис. 4.13), где непрореагировавшее вещество А полностью отделяется от продукта и возвращается в реактор с концентрацией равной концентрации вещества А в исходном потоке. Затраты на обслуживание делителя выражаются стоимостью возвращаемого вещества А, которая составляет 210 руб./кмоль.

Определить степень превращения, объем реактора, объемный поток вещества А, при которых обеспечиваются минимальные производственные затраты.

4.3-5. Установка (см. рис. 4.12) производит 3,6 кмоль/ч продукта R по реакции типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости равной $1,2 \text{ л/(\text{моль} \cdot \text{с})}$. Концентрация вещества А в исходном потоке составляет 1,2 моль/л, стоимость исходного вещества А — 170 руб./кмоль. Процесс проводится в реакторе вытеснения, стоимость обслуживания которого равна 0,08 руб./(\text{м}^3 \cdot \text{с}). После реактора смесь разделяется на продукт и исходное вещество А с концентрацией равной 1,2 моль/л и возвращается в реактор. Стоимость процесса разделения выражается через стоимость возвращаемого вещества А, которая равна 90 руб./кмоль.

Определить оптимальную степень превращения вещества А в реакторе, оптимальный объем реактора вытеснения и себестоимость продукта R.

4.3-6. Установка (см. рис. 4.12) производит 3,6 кмоль/ч продукта R по реакции типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости равной $1,2 \text{ л/(\text{моль} \cdot \text{с})}$. Концентрация вещества А в исходном потоке равна 0,5 моль/л. Стоимость исходного вещества А составляет 120 руб./кмоль. Процесс проводится в реакторе вытеснения, стоимость обслуживания которого равна 0,08 руб./(\text{м}^3 \cdot \text{с}). После реактора смесь разделяется на продукт и исходное вещество А с концентрацией равной 0,5 моль/л и возвраща-

ется в реактор. Стоимость процесса разделения выражается через стоимость возвращаемого вещества А и равна 75 руб./кмоль.

Определить оптимальную степень превращения вещества А в реакторе, оптимальный объем реактора вытеснения и себестоимость продукта R.

4.3-7. Установка (см. рис. 4.13) производит $3,5 \cdot 10^{-3}$ кмоль/с продукта R по реакции типа $A \rightarrow R$ с константой скорости равной $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Концентрация вещества А в исходном потоке равна 0,2 моль/л. Стоимость исходного вещества А составляет 300 руб./кмоль. Процесс проводится в реакторе смешения, стоимость обслуживания которого равна $3,5 \cdot 10^{-3}$ руб./($\text{м}^3 \cdot \text{с}$). После реактора смесь разделяется на продукт и исходное вещество А с концентрацией равной 0,5 моль/л и возвращается в реактор. Стоимость процесса разделения выражается через стоимость возвращаемого вещества А равную 75 руб./кмоль.

Определить оптимальную степень превращения вещества А в реакторе, оптимальный объем реактора смешения и себестоимость продукта R.

4.3-8. Установка (см. рис. 4.12) производит 3,6 кмоль/ч продукта R по реакции типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости равной 1,2 л/(моль·с). Концентрация вещества А в исходном потоке равна 0,5 моль/л. Стоимость исходного вещества А составляет 120 руб./кмоль. Процесс проводится в реакторе вытеснения, стоимость обслуживания которого равна 0,08 руб./($\text{м}^3 \cdot \text{с}$). После реактора смесь разделяется на продукт и исходное вещество А и с концентрацией равной 0,5 моль/л возвращается в реактор. Стоимость процесса разделения выражается через стоимость возвращаемого вещества А равную 75 руб./кмоль.

Определить оптимальную степень превращения вещества А в реакторе, оптимальный объем реактора вытеснения и себестоимость продукта R.

4.3-9. Реакция типа $2A = R$ с константой скорости равной $2,4 \text{ мин}^{-1}$ осуществляется в установке, состоящей из реактора вытеснения и делителя (см. рис. 4.12). Цена исходного вещества А составляет 30 руб./моль, а цена обслуживания реактора — 18 руб./($\text{мин} \cdot \text{м}^3$). Стоимость делителя и цена его обслуживания выражаются через цену возвращаемого вещества А равную 12 руб./моль. Производительность установки по продукту R составляет 1,5 кмоль/ч. Исходный раствор вещества А имеет концентрацию 1,8 моль/л.

Определить оптимальный объем реактора вытеснения, объем реактора и себестоимость продукта R.

4.3-10. При проведении обратимой реакции первого порядка $A \rightleftharpoons R$ с константой скорости равной $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и константой равновесия 5,5 необходимо получать $4,5 \cdot 10^{-4}$ кмоль/с продукта R. Для проведения процесса может быть использован единичный реактор смешения либо реактор смешения в схеме с фракционным рециклом (см. рис. 4.13). Стоимость исходного вещества A составляет 640 руб./кмоль, производственные затраты на обслуживание реактора равны 8,4 руб./($\text{м}^3 \cdot \text{с}$), а на обслуживание разделительной установки оцениваются стоимостью возвратного вещества A и равны 140 руб./кмоль A. Концентрация вещества A в входном потоке равна 0,2 моль/л. Делительная установка полностью выделяет продукт, концентрация вещества A в рецикле равна 0,2 моль/л.

Определить объемы реакторов для предлагаемых двух вариантов, скорость подачи исходной смеси и степени превращения вещества A, при которых обеспечиваются минимальные затраты на осуществление данного процесса.

4.3-11. Требуется получать $4,2 \cdot 10^{-3}$ кмоль/с продукта R по реакции $A \rightarrow 2R$ с константой скорости $7,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Концентрация вещества A в потоке равна 4 кмоль/ м^3 . Стоимость исходного вещества A составляет 450 руб./кмоль. Процесс осуществляется в проточном реакторе смешения, стоимость обслуживания которого равна $3,5 \cdot 10^{-2}$ руб./($\text{м}^3 \cdot \text{с}$).

Определить оптимальную степень превращения, оптимальный объем реактора, оптимальный объемный поток вещества A и себестоимость 1 кмоль вещества A.

4.3-12. Установка (см. рис. 4.12) производит 3,6 кмоль/ч продукта R по реакции типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости равной 1,2 л/(моль·с). Концентрация вещества A в исходном потоке равна 1,2 моль/л. Стоимость исходного вещества A составляет 170 руб./кмоль. Процесс проводится в реакторе вытеснения, стоимость обслуживания которого равна 0,08 руб./($\text{м}^3 \cdot \text{с}$). После реактора смесь разделяется на продукт и исходное вещество A и с концентрацией равной 1,2 моль/л возвращается в реактор. Стоимость процесса разделения выражается через стоимость возвращаемого вещества A равную 90 руб./кмоль.

Определить оптимальную степень превращения вещества A в реакторе, оптимальный объем реактора вытеснения и себестоимость продукта R.

МАТЕРИАЛЬНЫЙ И ТЕПЛОВОЙ БАЛАНСЫ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

■ 5.1. ОБЩИЕ УСЛОВИЯ МАТЕРИАЛЬНОГО И ТЕПЛОВОГО БАЛАНСОВ

Химико-технологический процесс рассматривается здесь как совокупность превращений и воздействий на вещества и потоки, происходящих в химическом производстве в целом, а также в его отдельных частях и аппаратах. Основой расчета химико-технологического процесса являются его материальный и тепловой балансы.

Материальный баланс отражает закон сохранения массы вещества. Для всех участвующих веществ он может быть представлен уравнением, левую часть которого образует масса исходных веществ $\sum G_{i,\text{вх}}$, а правую — масса получаемых продуктов $\sum G_{i,\text{вых}}$:

$$\sum_j^{\text{В}} G_{j,\text{вх}} = \sum_k^{\text{П}} G_{k,\text{вых}},$$

где П — количества входных и выходных потоков; j, k — их нумерация.

Кроме баланса по всем веществам, используют баланс по отдельным компонентам. Для i -го вещества

$$G_{i,\text{вх}} = G_{i,\text{вых}} + \Delta G_{i,\text{ист}},$$

где $G_{i,\text{вх}}$ — масса i -го вещества, поступившего в процесс; $G_{i,\text{вых}}$ — масса i -го вещества, оставшегося по окончании процесса; $\Delta G_{i,\text{ист}}$ — масса i -го вещества, превращенного в системе.

Масса выходящих веществ учитывает $\sum G_{k,\text{вых}}$ и $G_{i,\text{вых}}$, а также производственные потери сырья и готового продукта.

Источником является химическая реакция. Если вещество образуется, $\Delta G_{i,\text{ист}} > 0$. Если $\Delta G_{i,\text{ист}} < 0$, вещество превращается в другое.

Если в элементе происходит ряд превращений вещества, то

$$\Delta G_{i,\text{ист}} = \sum_r^R \Delta G_{ir},$$

где ΔG_{ir} — изменения количества i -го вещества в r -м превращении; R — общее число превращений.

Несколько превращений вещества может происходить или при протекании сложной реакции (тогда r относится к этапу сложной реакции), или в результате последовательности превращений (тогда r относится к очередному превращению), или в результате и того и другого.

На основе материального баланса составляют *тепловой баланс*, который отражает закон сохранения энергии:

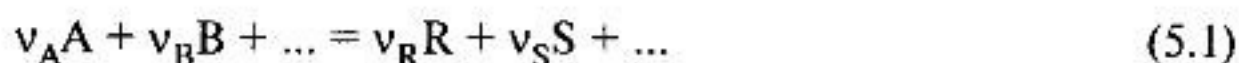
$$\sum q^{\text{вх}} + \sum q^{\text{ист}} = \sum q^{\text{вых}},$$

где $\sum q^{\text{вх}}$ и $\sum q^{\text{вых}}$ — теплота или энергия, соответственно вносимая с реагентами и выносимая с продуктами, остатками сырья, включая потери; $\sum q^{\text{ист}}$ — энергия источников — теплота протекающих химических реакций и физических процессов (испарение и конденсация, растворение и десорбция, сжатие и расширение и др.).

5.1.1. Материальный баланс при химическом превращении

Изменение химического состава реагирующей смеси описывается стехиометрическими уравнениями, которые показывают в каких соотношениях вещества вступают в реакцию и определяют количественные изменения состава реакционной смеси.

Простая реакция будет представлена одним стехиометрическим уравнением



Как принято, стехиометрические коэффициенты ν_A , ν_B и другие показывают количество соответствующих веществ, вступивших в реакцию. Соотношение между количествами превращенных веществ ΔN , также выраженных в молях,

$$\frac{\Delta N_A}{\nu_A} = \frac{\Delta N_B}{\nu_B} = \dots = \frac{\Delta N_R}{\nu_R} = \frac{\Delta N_S}{\nu_S} = \dots$$

Здесь ΔN_A , ΔN_B — количества израсходованных исходных веществ А и В; ΔN_R , ΔN_S — количества образовавшихся веществ R и S.

Используют также изменение концентраций реагирующих веществ

$$\frac{\Delta C_A}{\nu_A} = \frac{\Delta C_B}{\nu_B} = \dots = \frac{\Delta C_R}{\nu_R} = \frac{\Delta C_S}{\nu_S} = \dots$$

В таких случаях:

- газофазная реакция протекает без изменения объема, концентрация выражена в молярных или объемных долях;
- реакция протекает в жидкой фазе, используется молярная концентрация, например моль на литр.

Зная количество одного из веществ после химического превращения, можно определить количества всех компонентов смеси. Например, если N_A — количество оставшегося исходного вещества А, то

$$N_i = N_{i0} \pm (v_i/v_A)(N_{A0} - N_A); \quad (5.2a)$$

если N_R — количество продукта R после превращения, то

$$N_i = N_{i0} \pm (v_i/v_R)(N_R - N_{R0}). \quad (5.2b)$$

Здесь знак «+» — для продукта реакции, знак «-» — для исходного вещества.

Используя степень превращения вещества А

$$x_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}},$$

можно определить количество любого компонента:

$$N_i = N_{i0} \pm \frac{v_i}{v_A} N_{A0} x_A. \quad (5.3)$$

Здесь знак «+» — для продукта реакции, знак «-» — для исходного вещества.

Молярная доля компонента в реакционной смеси

$$C_i = \frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{C_{i0} \pm \frac{v_i}{v_A} C_{A0} x_A}{1 + \frac{\Delta v}{v_A} C_{A0} x_A}, \quad (5.4a)$$

где Δv — изменение числа молей в реакции ($\Delta v > 0$ для реакции, в которой образуется больше молей продуктов, чем у исходных веществ).

Для реакции, протекающей без изменения объема реакционной смеси, как определено выше,

$$C_i = C_{i0} \pm \frac{v_i}{v_A} C_{A0} x_A. \quad (5.4b)$$

Зная количество хотя бы одного компонента на выходе из реактора или степень превращения исходного компонента, можно определить по уравнениям (5.2), (5.3), (5.4) состояние выходного потока — количества и концентрации всех веществ.

Сложная реакция будет представлена несколькими стехиометрическими уравнениями, подобными (5.1). Их называют *частными реакциями*. Определение числа и вида стехиометрических уравнений для описания сложной реакции подробно представлено в учебнике [2].

В сложной реакции какая-то из них приводит к образованию полезного продукта, например R. Другие реакции — побочные, без образования нужного продукта. Для более простого изложения характеристик сложной реакции представим ее системой стехиометрических уравнений, в которых: 1) левая часть содержит одно и то же исходное вещество; 2) правая часть только одного уравнения содержит полезный продукт. Например,



Вводится степень превращения исходного вещества в каждом стехиометрическом уравнении. В примере показаны x_1 и x_2 — степени превращения вещества A в каждой реакции и общая степень его превращения.

Задавшись степенью превращения x_{Aj} исходного вещества A в каждом стехиометрическом уравнении, определим количества всех компонентов:

$$N_i = N_{i0} \pm \sum_j^R \frac{v_{ij}}{v_{Aj}} N_{A0} x_{Aj},$$

где v_{ij} — стехиометрический коэффициент i -го вещества в j -й реакции.

Зная количества компонентов N_i , рассчитывают их молярные доли:

$$C_i = \frac{N_i}{\sum_{k=0}^B N_{k0}}. \quad (5.6a)$$

Для реакции, протекающей без изменения объема реакционной смеси,

$$C_i = C_{i0} \pm \sum_j^R \frac{v_{ij}}{v_{Aj}} C_{A0} x_{Aj}. \quad (5.6b)$$

Для сложных реакций вводятся следующие показатели.

Выход продукта — доля всего количества исходного вещества, превратившаяся в данный продукт. Полагая, что А — исходное вещество, эффективность процесса по продукту R

$$E_R = \frac{(N_R - N_{R0})}{N_{A0}} \frac{v_A}{v_R}.$$

В примере (5.5) $E_R = x_1$ — выход продукта R и степень превращения вещества А в первой частной реакции совпадают.

Избирательность по продукту — доля превратившегося количества исходного вещества в данный продукт. Полагая, что А — исходное вещество, избирательность по продукту R

$$S_R = \frac{(N_R - N_{R0})}{N_{A0} - N_A} \frac{v_A}{v_R}.$$

В примере (5.5) $E_R = x_1/x$.

Для простой реакции $S_R = 1$ и для любого i -го продукта $E_i = x$. Для сложной реакции $E_R = S_R x$.

Таким образом, задавая степени превращения x_{A_j} исходного вещества А во всех стехиометрических уравнениях сложной реакции, можно определить количества N_i всех компонентов в прореагировавшей смеси, их концентрации C_i (молярные доли), парциальные давления p_i (в газе), выход продуктов E_i и селективность процесса по продуктам S_i :

$$N_i = N_{i0} \pm \sum_j^R v_{ij} N_{A0} x_{A_j};$$

$$C_i = \frac{N_i}{\sum_{k=1}^B N_k}; \quad p_i = PC_i;$$

$$E_i = \frac{N_i/v_{il}}{N_{A0}}; \quad S_i = \frac{N_i/v_{il}}{N_{A0} - N_A}.$$

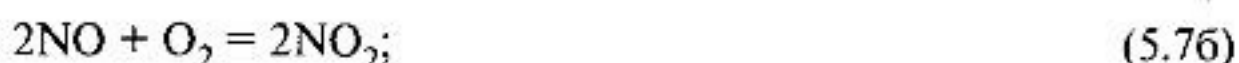
В этих формулах для простоты представления принято, что исходное вещество А входит во все стехиометрические уравнения со стехиометрическим коэффициентом $v_{A_j} = 1$. Продукты, для которого определяют селективность и выход, образуются только в l -м стехиометрическом уравнении и отсутствуют в исходной смеси (для них $N_{i0} = 0$).

Многостадийные превращения. В ряде случаев необходимо получить материальный баланс подсистемы и даже ХТС в целом, где протекает последовательно ряд превращений. Рассмотрим пример производства азотной кислоты, для которого надо составить материальный баланс. В химико-технологическом процессе протекают следующие реакции:

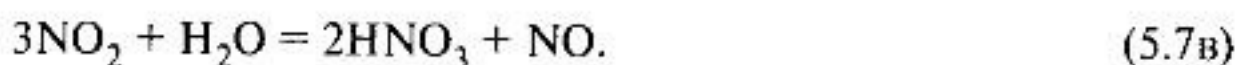
окисления аммиака (полагаем, что NH_3 полностью окисляется до NO)



окисление оксида азота

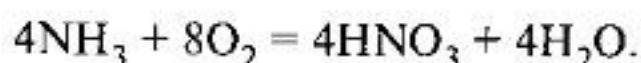


хемосорбция оксида азота



В абсорбционную колонну подается кислород, и образующийся оксид азота повторно окисляется до NO_2 по реакции (5.7б).

Таким образом, образование азотной кислоты представлено стехиометрическими уравнениями (5.7а–в). Умножим первое из них на 1, второе — на 3, третье — на 2 и сложим их. Получим *суммарное стехиометрическое уравнение (брутто-уравнение)* образования азотной кислоты



Конечно, такая реакция неизвестна, но это стехиометрическое уравнение позволит получить материальный баланс по всему производству азотной кислоты без детализации превращений по стадиям процесса.

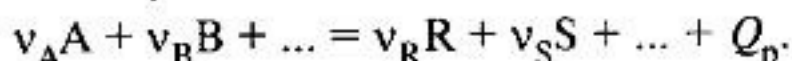
Равновесные химические превращения. Для балансовых расчетов может быть принято, что реакция протекает до равновесия. Тогда задается температура для такой равновесной смеси. Следовательно, известна константа равновесия K_p , связанная с равновесными концентрациями веществ уравнением равновесия

$$K_p = \left(\frac{C_R^{v_R} C_S^{v_S}}{C_A^{v_A} C_B^{v_B}} \right)_{\text{равн}}. \quad (5.8)$$

Концентрации компонентов можно записать в виде их зависимости от степени превращения, используя уравнения (5.6а) или (5.6б). Подставив их в формулу (5.8), находим значения равновесной степени превращения x_p и затем из тех же уравнений (5.6а) или (5.6б) — равновесные концентрации всех компонентов.

5.1.2. Тепловой баланс при химическом превращении

Количество теплоты, выделившейся или поглощенной при протекании реакции, определяется *тепловым эффектом реакции* Q_p или *изменением энтальпии реакции* ΔH_p , причем $Q_p = -\Delta H_p$. Теплоту химической реакции рассчитывают исходя из термохимического уравнения, в котором Q_p является тепловым эффектом реакции:



В литературе тепловой эффект Q_p обычно отнесен к стехиометрии реакции. Тогда выделившееся общее количество теплоты в простой реакции

$$\begin{aligned} q_{\text{ист}} &= Q_p \frac{N_{A0} - N_A}{\nu_A} = Q_p \frac{N_{B0} - N_B}{\nu_B} = \\ &= Q_p \frac{N_R - N_{R0}}{\nu_R} = \dots = Q_p \frac{\Delta N_i}{\nu_i}, \end{aligned}$$

где ΔN_i — количество прореагировавшего исходного вещества или образовавшегося продукта.

Если задана степень превращения вещества А, общее количество теплоты от химической реакции:

для простой реакции

$$q_{\text{ист}} = (Q_p / \nu_A) N_{A0} x_A; \quad (5.9)$$

для сложной реакции

$$\Sigma q_{\text{ист}} = \Sigma [(Q_{pj} / \nu_{Aj}) N_{A0} x_{Aj}].$$

При протекании в системе физических процессов, связанных с тепловыми явлениями (испарение, конденсация, плавление, сублимация, растворение):

$$q_{\text{ист}} = \Delta G_i Q_{\text{фп}},$$

где ΔG_i — масса i -го компонента, изменившего свое фазовое состояние; $Q_{\text{фп}}$ — удельная теплота фазового превращения.

Изменение температуры потока вследствие протекания химического превращения

$$\Delta T = q_{\text{ист}} / (G c_p),$$

где G — масса потока; c_p — его теплоемкость.

5.1.3. Форма представления материального и теплового балансов

Результаты расчета материального баланса записывают в виде таблицы (табл. 5.1).

Исходя из условия сохранения массы, цифры в местах, отмеченных знаком \checkmark , должны совпадать. Однако из-за ошибки вычислений и округления полученных результатов эти данные могут немного отличаться (см. п. 1.3)

Таблица теплового баланса имеет вид, аналогичный таблице материального баланса.

5.2. ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА

Пример 5-1. Составить материальный баланс сжигания серы в печи производительностью $G_S = 2500$ кг/ч. Степень окисления серы $x_S = 0,95$. Коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1,5$. Расчет вести в кг/ч и м³/ч.

Решение. Процесс описывается уравнением $S + O_2 = SO_2$.

Масса серы:

окисленной до SO_2

$$G_S^{ок} = G_S x_S = 2375 \text{ кг/ч};$$

не окисленной

$$G_S(1 - x_S) = 125 \text{ кг/ч}.$$

Израсходовано кислорода:

на окисление

$$G_S^{ок} 22,4 / M_S = 1663 \text{ м}^3/\text{ч};$$

Таблица 5.1. Материальный баланс

Приход (вход)				Расход (выход)			
Вещество	Количество			Вещество	Количество		
	кг	м ³	%		кг	м ³	%
А				А (остаток)			
В				В (остаток)			
С				Р			
Итого	\checkmark			С			
				Итого	\checkmark		

с учетом избытка

$$1663\alpha = 2495 \text{ м}^3 \text{ или } 2495 M_{\text{O}_2}/22,4 = 3564 \text{ кг/ч.}$$

Поступило азота с кислородом:

$$2495 \cdot 79/21 = 9386 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ или } 9380 M_{\text{N}_2}/22,4 = 11700 \text{ кг/ч.}$$

Образовалось SO_2 по реакции:

$$2375 M_{\text{SO}_2}/M_{\text{S}} = 4750 \text{ кг/ч} \text{ или } 4750 \cdot 22,4/M_{\text{SO}_2} = 1663 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

Осталось неизрасходованного кислорода:

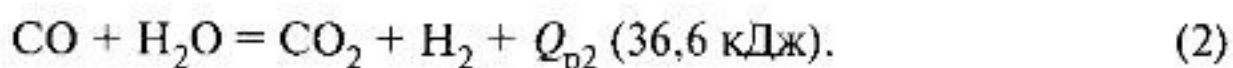
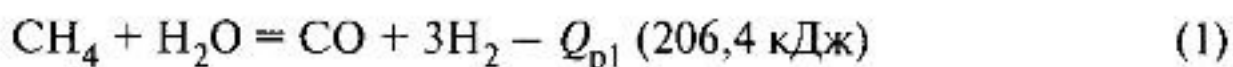
$$1663(\alpha - 1) = 832 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ или } 831 M_{\text{O}_2}/22,4 = 1189 \text{ кг/ч.}$$

Результаты сведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2. Материальный баланс процесса сжигания серы

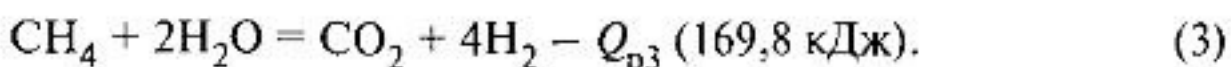
Приход			Расход		
Вещество	Количество		Вещество	Количество	
	кг/ч	м ³ /ч		кг/ч	м ³ /ч
S	2500	—	S	125	—
Воздух, в том числе:			Воздух, в том числе:		
O ₂	3564	2495	SO ₂	4750	1663
N ₂	11700	9380	O ₂	1189	832
			N ₂	11700	9380
Итого	17764	11875	Итого	17764	11875

Пример 5-2. Составить материальный баланс и найти количество подведенного тепла в процессе получения водорода конверсией метана водяным паром, описываемой реакциями:



Количество паров воды в киломолях поступает в 6 раз больше, чем метана, степень превращения метана $x = 0,98$, выход оксида углерода $E_{\text{CO}} = 0,96$. Расчет ввести на 1000 м³/ч водорода.

Решение. В данной системе стехиометрических уравнений оба уравнения являются независимыми ($Y = 5 - 3 = 2$). Однако для облегчения расчетов полезно реакцию (2) заменить брутто-реакцией (3), которая получается суммированием реакций (1) и (2):



Реакции (1) и (3) также представляют собой систему независимых уравнений, в которой превращение метана протекает по двум направлениям с частными степенями превращения x_1 и x_2 . Степень превращения x_1 соответствует выходу оксида углерода, степень превращения x_2 может быть определена как разность между общим превращением метана x и x_1 . Находим $x_2 = 0,02$. Зная частные степени превращения, можно приступить к расчету количеств реагирующих веществ по формуле (2.2) или (2.16а).

Исходное количество метана

$$\begin{aligned} V_{\text{CH}_4} &= V_{\text{H}_2} / (3x_1 + 4x_2) = \\ &= 1000 / (2,88 + 0,08) = 337,8 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ или } 241,3 \text{ кг/ч.} \end{aligned}$$

Исходное количество водяных паров

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 6V_{\text{CH}_4} = 2026,8 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ или } 1628,7 \text{ кг/ч.}$$

Количество полученного монооксида углерода

$$V_{\text{CO}} = V_{\text{CH}_4} x_1 = 324,3 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ или } 405,4 \text{ кг/ч.}$$

Количество полученного диоксида углерода

$$V_{\text{CO}_2} = V_{\text{CH}_4} x_2 = 6,8 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ или } 13,3 \text{ кг/ч.}$$

Количество оставшихся водяных паров

$$\begin{aligned} V_{\text{H}_2\text{O}} &= V_{\text{H}_2\text{O}} - V_{\text{CH}_4} (x_1 + 2x_2) = \\ &= 2026,8 - 337,8(0,96 + 0,04) = 1689 \text{ м}^3/\text{ч} \text{ или } 1869,8 \text{ кг/ч.} \end{aligned}$$

Данные расчета материального баланса сведем в табл. 5.3.

Таблица 5.3. Материальный баланс паровой конверсии метана

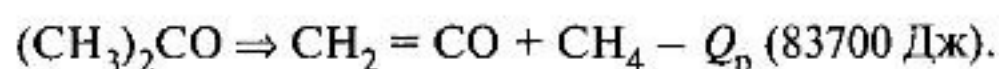
Приход			Расход		
Вещество	Количество		Вещество	Количество	
	кг/ч	м ³ /ч		кг/ч	м ³ /ч
CH ₄	241,3	337,8	H ₂	89,3	1000
H ₂ O	1628,7	2026,8	CO	405,4	324,3
			CO ₂	13,3	6,8
			CH ₄	4,8	6,8
			H ₂ O	1357	1689
Итого	1870	2364,6	Итого	1869,8	3026,9

Количество подведенной теплоты в процессе найдем по формуле (5.9):

$$\begin{aligned}\Sigma q^{\text{ист}} &= Q_{p1} V_{0\text{CH}_4} x_1 \cdot 10^3 / (22,4 \cdot 3600) + \\ &+ Q_{p2} V_{0\text{CH}_4} x_2 \cdot 10^3 / (3600 \cdot 22,4) = -826,96 \text{ кВт.}\end{aligned}$$

Пример 5-3. Составить тепловой баланс производства кетена пиролизом ацетона и рассчитать количество топлива — природного газа (98 объемных долей метана, %, + 2 объемные доли азота, %), необходимого для поддержания теплового режима процесса. Производительность по кетену 1000 кг/ч, температура пиролиза 800 °С, степень превращения ацетона в кетен $x = 0,25$. Потери теплоты не учитывать.

Химическая реакция получения кетена



Ацетон поступает в процесс в жидком виде при температуре $T_{\text{вх}} = 20^\circ\text{C}$. Теплота испарения ацетона $Q_{\text{исп}} = 553,5 \text{ кДж/кг}$, удельная теплоемкость ацетона при 20 °С $c_{p, \text{ац}} = 2,26 \text{ кДж/(кг·град)}$, теплоемкость реакционной смеси $c_p^{\text{см}} = 2,26 \text{ кДж/(кг·град)}$ при $t_p = 800^\circ\text{C}$, теплотворная способность метана $Q_T = 890 \text{ МДж/кмоль}$. Молекулярные массы: ацетона $M_{\text{ац}} = 58$, кетена $M_{\text{кет}} = 42$.

Решение. С учетом степени превращения количество поступившего в процесс ацетона $G_{\text{ац}} = M_{\text{ац}} \cdot 1000 / (M_{\text{кет}} x) = 5523,8 \text{ кг/ч}$.

Приход теплоты с потоком жидкого ацетона $q^{\text{вх}} = G_{\text{ац}} c_{p, \text{ац}} t_{\text{вх}} = 231 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/ч}$.

Расход теплоты:

на испарение ацетона

$$q^{\text{исп}} = G_{\text{ац}} Q_{\text{исп}} = 3057 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/ч};$$

с отходящими газами

$$q^{\text{вых}} = G_{\text{ац}} c_p^{\text{см}} t_p = 9987 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/ч};$$

в эндотермической реакции

$$q^{\text{ист}} = G_{\text{ац}} Q_p \cdot 10^3 / M_{\text{ац}} = 20 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/ч}.$$

Таблица 5.4. Тепловой баланс процесса пиролиза

Приход, кДж/ч		Расход, кДж/ч	
С жидким ацетоном	$231 \cdot 10^{-3}$	На испарение ацетона	$3057 \cdot 10^{-3}$
Теплота горения природного газа	$12433 \cdot 10^{-3}$	С отходящими газами	$9987 \cdot 10^{-3}$
		На химическую реакцию	$20 \cdot 10^{-3}$
Итого	$13064 \cdot 10^{-3}$	Итого	$13064 \cdot 10^{-3}$

Данные расчета теплового баланса сведем в табл. 5.4.

Суммарный расход теплоты $q_{\text{расх}} = 13064 \cdot 10^3$ кДж/ч, дефицит теплоты $q_{\text{деф}} = 12833 \cdot 10^3$ кДж/ч. Количество природного газа, необходимое для сжигания в зоне реакции, $N_{\text{CH}_4} = q_{\text{деф}}/Q_T = 14,4$ кмоль/ч или в пересчете на природный газ $N_{\text{CH}_4} \cdot 22,4/0,98 = 329$ м³/ч. Расчеты сведены в табл. 5.4.

Пример 5-4. Какое количество растворов серной кислоты с концентрациями 92 % и 48 % массовых долей по H_2SO_4 нужно смешать, чтобы получить 1000 кг 83%-ной H_2SO_4 ?

Решение. В этой задаче целесообразно составить балансы по всей массе веществ и по компоненту (воде, серному ангидриду или моногидрату H_2SO_4).

Баланс по всей массе веществ

$$G_{92} + G_{48} = G_{83}.$$

Баланс по компоненту (моногидрату H_2SO_4)

$$G_{92} \cdot 0,92 + G_{48} \cdot 0,48 = G_{83} \cdot 0,83.$$

После подстановки в эти уравнения исходных данных получим $G_{92} = 795,5$ кг и $G_{48} = 204,5$ кг.

■ 5.3. ЗАДАЧИ

5-1. В абсорбционную установку (рис. 5.1) подается 10 000 м³/ч газа с 7,5% объемных долей SO_2 . В результате абсорбции получают 2000 кг/ч олеума с содержанием 15% свободного SO_3 и 93% массовых долей серной кислоты. Общая степень абсорбции равна 0,995%. Рассчитать материальный баланс установки и степень абсорбции в первом абсорбере.

5-2. В абсорбционную установку (см. рис. 5.1) подается 20 000 м³/ч газа с 7,8% объемных долей SO_2 . В результате абсорбции получают олеум с содержанием 10% свободного SO_3 и 93% массовых долей серной кислоты. Степень поглощения триоксида серы в первом абсорбере составляет 40%. Общая степень абсорбции равна 0,995%. Рассчитать материальный баланс установки.

5-3. Составить уравнения материального баланса по газовой и жидкой фазам для расчета материальных потоков ХТС (см. рис. 5.1), если объем входящего газа V_f , концентрация серного ангидрида C_{SO_3} , степень абсорбции в олеумном абсорбере β_1 , общая степень абсорбции β .

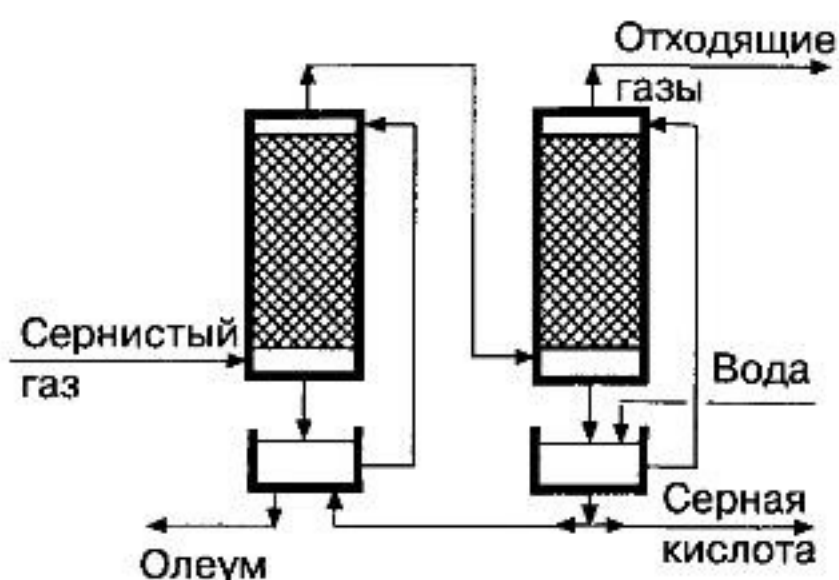


Рис. 5.1. Схема материальных потоков абсорбционного отделения в производстве серной кислоты

5-4. Составить уравнения материального баланса для ХТС конверсии метана водяным паром с целью получения стехиометрической азотно-водородной смеси для синтеза аммиака (рис. 5.2). Объем метана, подаваемого на конверсию V_p , мольное соотношения метана и водяного пара 1:3.

5-5. В установку конверсии метана водяным паром (см. рис. 5.2) подается 20 000 м³/ч метана. Степень конверсии метана равна 0,98. Оксид углерода, образующийся в результате конверсии метана, подвергается конверсии водяным паром в следующем реакторе и степень его конверсии составляет 0,96.

Рассчитать материальный баланс установки производства азотно-водородной смеси с соотношением азота к водороду как 1:3,1.

5-6. Составить материальный баланс ХТС (рис. 5.3) производства 1500 кг/ч 36%-ной ортофосфорной кислоты разложением апатита, содержащего 52% CaO, 34% P₂O₅, 4% массовых долей F, остальное балласт, серной кислотой концентрацией 63%. Степень разложения фосфорита составляет 96%, степень отмывки кислоты на фильтре — 0,99. Соотношение твердой и жидкой фаз на выходе из реактора должно

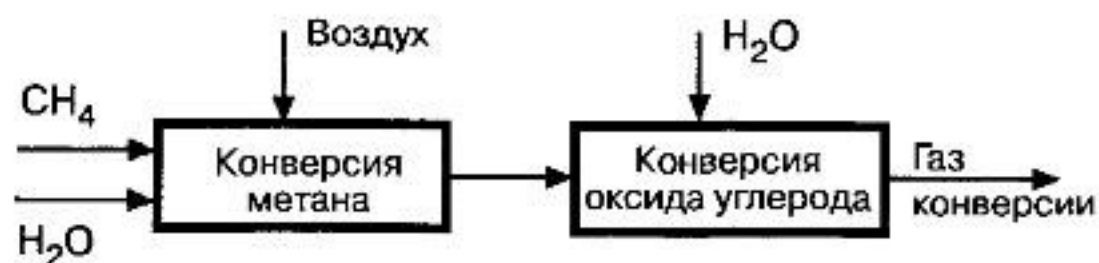


Рис. 5.2. Схема материальных потоков в процессе конверсии метана водяным паром

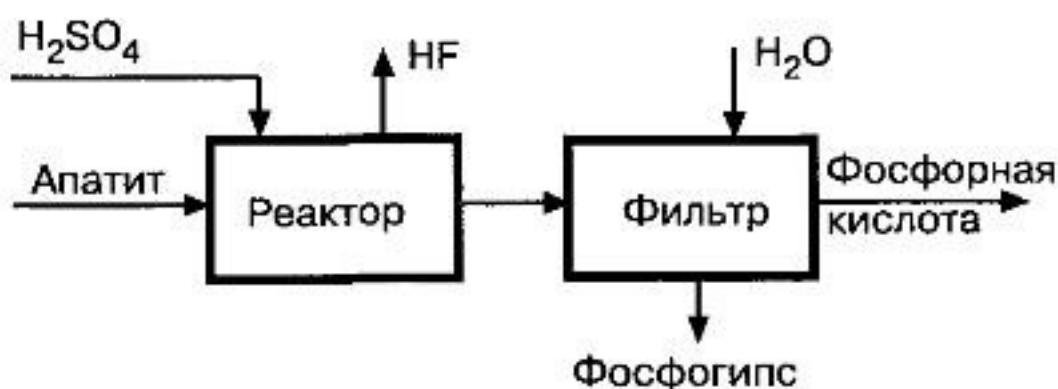


Рис. 5.3. Схема получения фосфорной кислоты

быть 1:3. Влажность твердой фазы на выходе равна 35% массовых долей.

5-7. Составить материальный баланс реактора окисления аммиака, в который поступает аммиачно-воздушная смесь с расходом $10\,000\text{ м}^3/\text{ч}$, содержащая 9 объемных долей аммиака, %. Степень превращения аммиака 0,98, а селективность по оксиду азота 0,95. Побочным продуктом считать только азот.

5-8. Составить уравнения материального баланса для расчета материальных потоков ХТС синтеза аммиака (рис. 5.4), если объем входящего газа V_0 , концентрация метана в аммиачно-воздушной смеси (АВС) C_{CH_4} , степень превращения АВС в реакторе X , рециркуляционный газ имеет состав: CH_4 , NH_3 и АВС.

5-9. Рассчитать материальный баланс ХТС (см. рис. 5.4) синтеза аммиака производительностью $10\,000\text{ кг/ч}$ аммиака из аммиачно-воздушной смеси (АВС), содержащей 0,5 объемных долей CH_4 , %. Степень превращения АВС в реакторе равна 0,18. Состав рециркуляционного газа: CH_4 – 6,0%, NH_3 – 3%, остальное АВС.

5-10. Рассчитать состав и количество нитрозных газов, получаемых при окислении $850\text{ м}^3/\text{ч}$ аммиачно-воздушной смеси, содержащей 9%

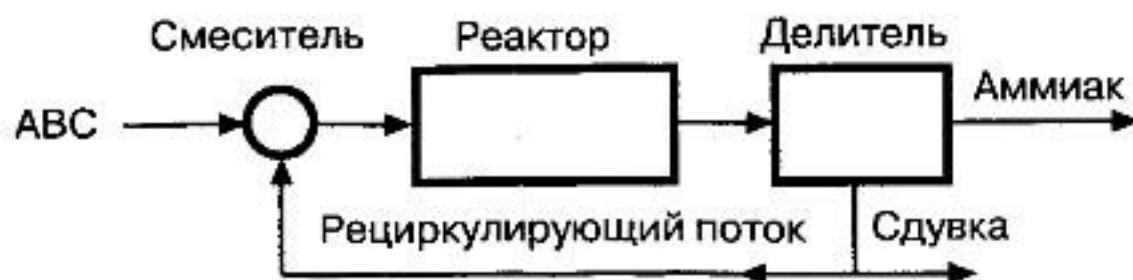


Рис. 5.4. Схема материальных потоков в установке синтеза аммиака

аммиака. Степень окисления аммиака равна 0,97, а выход оксида азота составляет 0,95.

5-11. В абсорбционную установку (см. рис. 5.1) подается 15 000 м³/ч газа с содержанием 8,3% объемных долей SO₂. В результате абсорбции получают олеум с содержанием 20% свободного SO₂ и 98%-ную серную кислоту. Степень абсорбции в олеумном абсорбере равна 0,2, а общая степень абсорбции — 0,99%. Рассчитать материальный баланс установки.

5-12. Составить химическую и структурную схемы получения ацетилена из негашеной извести и уравнения материального баланса, если известны расход негашеной извести, ее состав и степени превращения.

5-13. Составить материальный баланс печи сжигания серы производительностью 60 т/сут. Степень окисления серы 0,95 (остальная сера возгоняется и сгорает вне печи). Коэффициент избытка воздуха 1,5. Расчет вести на производительность печи по сжигаемой сере в килограммах в час.

5-14. Составить материальный баланс производства оксида этилена прямым каталитическим окислением этилена воздухом. Состав исходной газовой смеси — 3% объемных долей этилена в воздухе. Степень окисления этилена 0,5. Расчет вести на 1 т оксида этилена. Процесс описывается химическим уравнением $2\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{O}_2 = 2(\text{CH}_2)_2\text{O}$.

5-15. Составить материальный баланс печи окислительного обжига в производстве ванадата натрия NaVO₃. Сырье: ванадиевый шлак, содержащий 13% массовых долей V₂O₅, воздух, NaCl, расход которого составляет 10% массы шлака. Расчет вести на 1 т готового продукта. Процесс рассматривать как двухстадийный.

Первая стадия: $2\text{NaCl} + 0,5\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O} + \text{Cl}_2$.

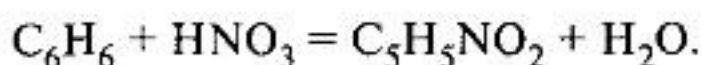
Вторая стадия: $\text{Na}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5 = 2\text{NaVO}_3$.

5-16. Составить материальный баланс хлоратора в производстве 1 т хлорбензола. Содержание продуктов в массовых долях, %: бензол — 65,0; хлорбензол — 32,0; дихлорбензол — 2,5; трихлорбензола — 0,5. Технический бензол содержит 97,5% массовых долей C₆H₆, технический хлор — 98% массовых долей Cl₂.

5-17. Составить материальный баланс нитратора производительностью 3 т/ч нитробензола. Выход нитробензола составляет 98% от теоре-

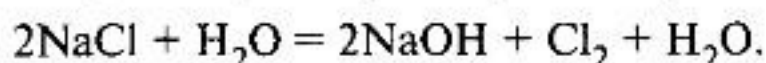
тического. Состав нитрующей смеси, массовые доли, %: HNO_3 – 20; H_2SO_4 – 60; H_2O – 20. Расход нитрующей смеси 4 кг на 1 кг бензола.

Нитрование бензола осуществляется в реакторе по реакции



5-18. Составить материальный баланс установки для получения аммиачной селитры производительностью 20 т NH_4NO_3 в час влажностью 5% массовых долей. В производстве применяется 47%-ная азотная кислота и 100%-ный газообразный аммиак. Потери азотной кислоты и аммиака в производстве составляют 1% производительности. Из нейтрализатора аммиачная селитра выходит в виде 60%-ного раствора NH_4NO_3 в воде. Определить количество влаги, испарившейся в результате экзотермической реакции нейтрализации $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$.

5-19. Рассчитать материальный баланс производства хлора методом электролиза водного раствора хлорида натрия:



Концентрация NaCl в растворе 310 г/л. Степень разложения 50%. Плотность раствора при условиях электролиза 1,17 кг/л. Расчет вести на 1000 м³ хлора.

5-20. При газификации кокса, содержащего 96,5% С и 3,5% H_2O по массе, водяным паром получают водяной газ, в состав которого входит 6% CO_2 по объему. Рассчитать состав полученного газа и составить материальный баланс процесса.

5-21. При термоокислительном крекинге метана для получения ацетилена смесь газов имеет следующий состав (объемные доли, %): C_2H_2 – 8,5; H_2 – 57; CO – 25,3; CO_2 – 3,7; C_2H_4 – 0,5; CH_4 – 4,0; Ar – 1,0. Определить количество метана, которое нужно подвергнуть крекингу, чтобы из отходов крекинга после отделения ацетилена получить 1 т метанола: $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$. Из 1 т исходного метана получается после выделения ацетилена 1160 кг смеси газов.

5-22. Составить материальный баланс производства 1 т сульфата натрия, если в производстве используется поваренная соль, содержащая 97% NaCl , и купоросное масло, содержащее 93% массовых долей H_2SO_4 . Степень разложения NaCl составляет 93%.

5-23. Составить материальный баланс производства 1 т технического сульфида натрия (содержание Na_2S – 96% массовых долей) из сульфа-



Рис. 5.5. Схема производства серной кислоты

та натрия (содержание Na_2SO_4 – 95,5% массовых долей) и электролитического водорода (содержание H_2 – 97% массовых долей): $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2 = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. На побочные реакции (образование NaHS , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) расходуется 2% Na_2SO_4 и H_2 от теоретически необходимого количества для получения 1 т технического продукта.

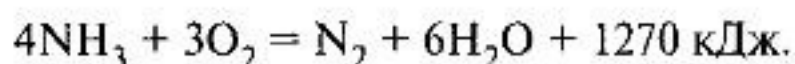
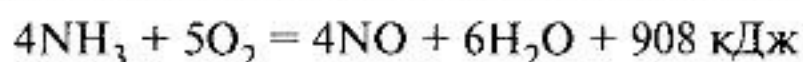
5-24. Составить материальный баланс (рис. 5.5) производства 10 000 т/ч 90,4%-ной серной кислоты из серного колчедана, содержащего 42% серы, при условии, что степень выгорания серы в колчедане составляет 97%, степень каталитического окисления диоксида серы – 99,3%, а степень абсорбции триоксида серы – 99,5%. Обжиговый газ содержит 8% диоксида серы. Воздух влажностью 55% перед подачей в печь для обжига колчедана подвергается осушке получаемой серной кислотой.

5-25. Рассчитать материальный баланс производства 61%-ной азотной кислоты при условии, что выход оксида азота при окислении аммиака составляет 97%. Побочные продукты окисления – только азот. Степень абсорбции диоксида азота равна 99%. Аммиачно-воздушная смесь перед реактором окисления содержит 9% аммиака. Воздух, подаваемый в производство, имеет относительную влажность 47%.

5-26. По условиям задачи 5-25 составить тепловой баланс реактора окисления аммиака, считая, что температура воздуха равна 21 °С. Окисление аммиака ведется при температуре 850 °С. Потери теплоты в окружающую среду составляют 5% общего количества теплоты.

5-27. Составить материальный баланс реактора окисления аммиака, в который поступает аммиачно-воздушная смесь с расходом 60 000 м³/ч, содержащая 10% объемных долей аммиака. Селективность по оксиду азота составляет 0,95 при полном превращении аммиака. Принять, что в качестве единственного побочного продукта образуется азот.

5-28. Для условий задачи 5-27 составить тепловой баланс реактора окисления аммиака, в котором протекают реакции:

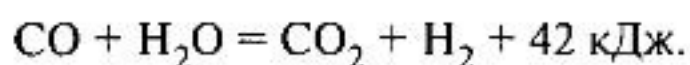
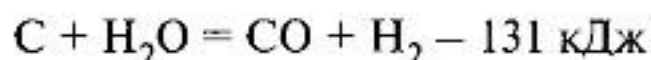


Принять следующие значения теплоемкостей для газов, кДж/(моль·град): аммиак – 38,5, кислород – 30,2, азот – 29,2, водяные пары – 38,0, оксид азота – 31,9. Температура в реакторе 1150 К, общее давление 0,7 МПа.

5-29. Рассчитать количество и состав газа, получаемого при окислении 900 м³ аммиачно-воздушной смеси, содержащей 6 массовых долей, %, аммиака в воздухе. Степень окисления аммиака составляет 0,97, выход оксида азота равен 95%. Считать, что аммиак окисляется до оксида азота (II) и азота.

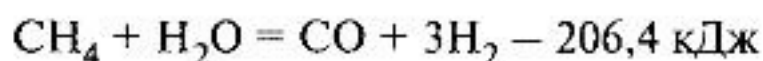
5-30. Определить расход бурого угля (70% массовых долей углерода), водяного пара и воздуха для получения 1000 м³ генераторного газа, в состав которого входят, объемные доли, %: CO – 40, H₂ – 18 и N₂ – 42. Процесс газификации протекает по реакциям: 1) C + H₂O = CO + H₂ и 2) 2C + O₂ = 2CO.

5-31. Составить материальный баланс процесса газификации 1 т кокса, идущей по реакциям:



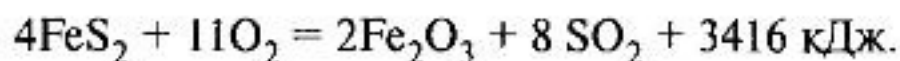
В коксе содержится 3% массовых долей зольных примесей, массовое соотношение пар/кокс составляет 1,5, степень превращения углерода в коксе – 0,98, выход монооксида углерода – 0,90. Найти также общее количество подведенной теплоты.

5-32. Составить материальный баланс процесса паровой конверсии метана



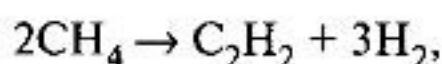
и рассчитать количество потребляемой теплоты, если степень превращения CH₄ равна 0,95, мольное соотношение H₂O/CH₄ = 3. Расчет вести на 1000 м³ исходной парогазовой смеси.

5-33. Составить материальный баланс, рассчитать выход SO_2 и количество выделенной теплоты при обжиге 1000 кг колчедана при стехиометрической подаче воздуха:



Колчедан содержит пирит — FeS_2 и негоряемые примеси. Содержание серы в колчедане 41%, а в огарке — 0,5%.

5-34. Составить материальный баланс электрокрекинга природного газа (состав газа, объемные доли, %: CH_4 — 98; N_2 — 2)

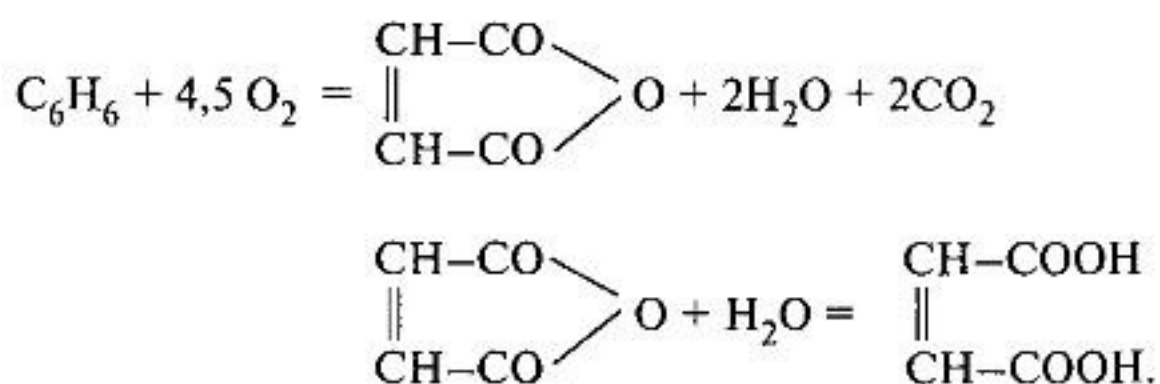


если степень превращения метана равна 0,51. Баланс составить:

- а) на 1000 м³ исходного газа;
- б) на 1000 м³ ацетилена;
- в) на 1000 м³ водорода.

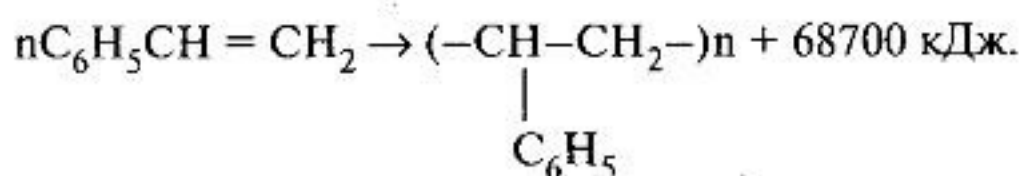
5-35. Составить материальный баланс производства 1500 кг/ч аммиачной селитры влажностью 3% массовых долей, получаемой нейтрализацией аммиачной воды, содержащей 25% массовых долей аммиака, азотной кислотой, содержащей 58% массовых долей HNO_3 при температуре 105 °С. Водный раствор аммиачной селитры подают на вакуум-выпарной аппарат для удаления воды, а плав селитры после выпарки — на грануляцию. Степень превращения по азотной кислоте и аммиаку равна 100%. Потери аммиака в производстве селитры составляют 3% массовых долей.

5-36. Составить материальный баланс производства малеинового ангидрида воздушным окислением бензола. В реакторе окисления протекают реакции:



Установка перерабатывает 2500 кг бензола в час при степени его превращения 0,98. Выход малеиновой кислоты на превращенный бензол составляет 4%. Мольное соотношение бензола и кислорода в паровоздушной смеси равно 1:6.

5-37. Составить материальный и тепловой балансы реактора полимеризации стирола



Стирол в количестве 2000 кг/ч подается в реактор при температуре 50 °С. Реакция полимеризации осуществляется в изотермическом режиме. Температура реакционной массы на выходе равна 145 °С. Степень превращения стирола составляет 0,9. Температура охлаждающей воды на входе равна 20 °С, а на выходе — 60 °С.

Принять теплоемкости компонентов реакционной смеси следующими:

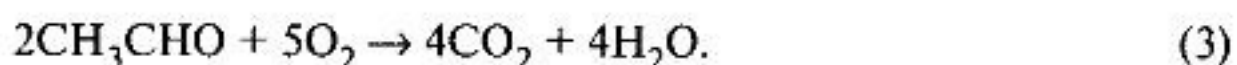
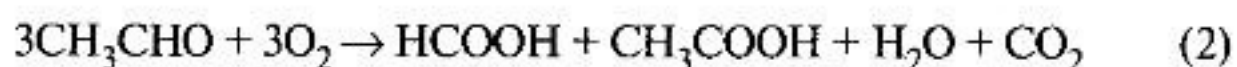
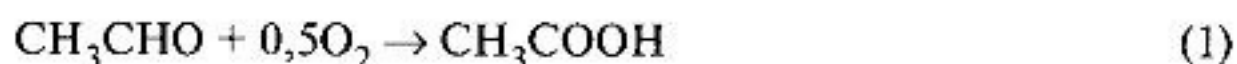
Теплоемкость, кДж/(кг·град), при температуре, °С:	Стирол	Полистирол
50	1,742	1,457
145	2,479	3,1

Потери теплоты составляют 1,5%.

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА МАТЕРИАЛЬНОГО И ТЕПЛОВОГО БАЛАНСОВ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Пример 6-1. Составить материальный баланс производства уксусной кислоты окислением ацетальдегида кислородом воздуха и рассчитать технологические показатели производства.

Процесс окисления ацетальдегида в уксусную кислоту осуществляется в аппарате колонного типа при температуре 70–75 °С в присутствии солей и металлов переменной валентности, при этом протекают следующие реакции:



Производство уксусной кислоты окислением ацетальдегида может быть организовано по схеме, приведенной на рис. 6.1. Схема превращений ацетальдегида

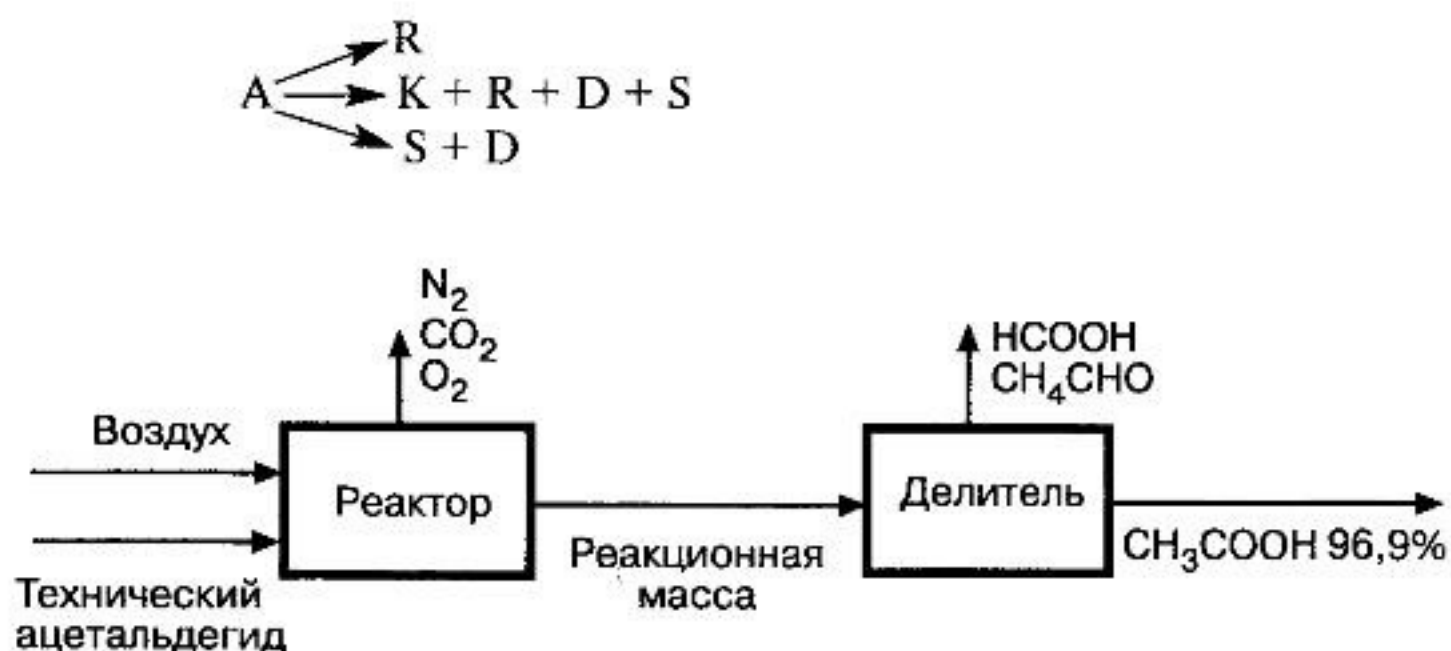


Рис. 6.1. Схема материальных потоков в производстве уксусной кислоты окислением ацетальдегида

Молекулярные массы компонентов реакционной смеси: $M_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 44$, $M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60$, $M_{\text{HCOOH}} = 46$, $M_{\text{CO}_2} = 44$, $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18$.

Исходные данные

Производительность установки по ледяной уксусной кислоте 96,9%-ной концентрации, кг/ч	1500
Состав исходного ацетальдегида, %:	
ацетальдегид	99,0
уксусная кислота	0,5
вода	0,5
Состав реакционной массы, %:	
уксусная кислота	94,0
ацетальдегид	2,0
муравьиная кислота	1,0
вода	3,0
Избыток воздуха по отношению к израсходованному по реакциям (1)–(3)	1,3

Расчет материального баланса

1. Определяем состав уксусной кислоты и реакционной массы.

Состав уксусной кислоты, кг/ч:

уксусная кислота	1453,5
вода	46,5
Итого	1500

Состав реакционной массы, кг/ч:

уксусная кислота	1453,5
ацетальдегид	30,92
муравьиная кислота	15,46
вода	46,5
Итого	1546,38

2. Исходя из содержания муравьиной кислоты в реакционной массе, рассчитываем количество каждого компонента, участвовавшего в реакции (2):

ацетальдегида

$$\frac{G_K v_A M_A}{v_K M_K} = \frac{15,46 \cdot 3 \cdot 44}{1 \cdot 46} = 44,36 \text{ кг/ч};$$

уксусной кислоты

$$\frac{G_K v_R M_R}{v_K M_K} = \frac{15,46 \cdot 2 \cdot 60}{1 \cdot 46} = 40,33 \text{ кг/ч};$$

воды

$$\frac{G_K v_D M_D}{v_K M_K} = \frac{15,46 \cdot 1 \cdot 18}{1 \cdot 46} = 6,05 \text{ кг/ч};$$

диоксида углерода

$$\frac{G_K v_S M_S}{v_K M_K} = \frac{15,46 \cdot 1 \cdot 44}{1 \cdot 46} = 14,78 \text{ кг/ч}.$$

3. Составим уравнения материального баланса по компонентам смеси, кг/ч:

по уксусной кислоте

$$G \cdot 0,005 + R^1 + R^2 = R_1; \quad (6.1a)$$

по ацетальдегиду

$$G \cdot 0,99 - A^1 - A^2 - A^3 = A_1; \quad (6.1b)$$

по воде

$$G \cdot 0,005 + D^2 + D^3 = D_1. \quad (6.1b)$$

G , R^1 , A^3 и D^3 — неизвестные, но согласно реакциям (2), (3) можно записать:

$$A^1 = \frac{R^1 v_A M_A}{v_R M_R} = \frac{R^1 \cdot 1 \cdot 44}{1 \cdot 60} = \frac{44}{60} R^1;$$

$$D^3 = \frac{A^3 v_D M_D}{v_A M_A} = \frac{A^3 \cdot 4 \cdot 19}{2 \cdot 44} = \frac{76}{88} A^3,$$

где G — общее количество технического ацетальдегида; A_1 , R_1 , D_1 — содержание соответствующих компонентов в реакционной смеси; A^1 , A^2 , A^3 — количество ацетальдегида, прореагировавшего соответственно по реакциям (1), (2) и (3); R^1 , R^2 — количество уксусной кислоты, полученной соответственно по реакциям (1) и (2); D^2 , D^3 — количество воды, полученной соответственно по реакциям (2) и (3).

Таким образом, имеем три уравнения и три неизвестных.

Решая систему уравнений материального баланса (6.1а), (6.1б), (6.1в), находим: $G = 1160,63$ кг/ч; $R^1 = 1407,35$ кг/ч; $A^3 = 41,69$ кг/ч; $D^3 = 36$ кг/ч.

Согласно стехиометрическому уравнению реакции (1) рассчитываем количество прореагировавшего ацетальдегида:

$$A^1 = \frac{R^1 v_A M_D}{v_R M_R} = \frac{1407,35 \cdot 1 \cdot 44}{1 \cdot 60} = 1032,05 \text{ кг/ч.}$$

Рассчитываем количество диоксида углерода, образовавшегося по реакции (3):

$$\frac{A^3 v_{CO_2} M_{CO_2}}{v_A M_A} = \frac{41,69 \cdot 4 \cdot 44}{2 \cdot 44} = 83,38 \text{ кг/ч.}$$

Определяем общее количество прореагировавшего ацетальдегида:

$$A^1 + A^2 + A^3 = 1032,05 + 44,36 + 41,69 = 1118,1 \text{ кг/ч.}$$

Рассчитываем количество непрореагировавшего ацетальдегида:

$$A_1 = G \cdot 0,99 - 1118,1 = 1149,02 - 1118,1 = 30,92 \text{ кг/ч.}$$

Согласно стехиометрическим уравнениям реакций (1), (2), (3) находим количество израсходованного кислорода:

по реакции (1)

$$\frac{A^1 v_{O_2} M_{O_2}}{v_A M_A} = \frac{1032,05 \cdot 0,5 \cdot 32}{1 \cdot 44} = 375,29 \text{ кг/ч;}$$

по реакции (2)

$$\frac{A^2 v_{O_2} M_{O_2}}{v_A M_A} = \frac{44,36 \cdot 3 \cdot 32}{3 \cdot 44} = 32,26 \text{ кг/ч;}$$

по реакции (3)

$$\frac{A^3 v_{O_2} M_{O_2}}{v_A M_A} = \frac{41,69 \cdot 5 \cdot 32}{2 \cdot 44} = 75,8 \text{ кг/ч.}$$

Общее количество кислорода, израсходованного по всем реакциям, кг/ч:

$$375,29 + 32,26 + 75,8 = 483,35.$$

Кислород с учетом избытка, кг/ч:

$$483,35 \cdot 1,3 = 628,35.$$

Количество непрореагировавшего кислорода, кг/ч:

$$628,35 - 483,35 = 145,0.$$

Количество воздуха, подаваемого в реактор, кг/ч:

$$483,35 / 0,233 = 2074,46,$$

где 0,233 — массовое содержание кислорода в воздухе.

Воздух с учетом избытка, кг/ч:

$$2074,46 \cdot 1,3 = 2696,8.$$

Состав отходящих газов, кг/ч:

$$\text{кислород} - 145,0; \text{азот } 2696,8 - 628,35 = 2068,45;$$

диоксид углерода, образовавшийся по реакциям (2) и (3), кг/ч:

$$14,78 + 83,38 = 98,16.$$

Данные расчета сводим в табл. 6.1.

Разбаланс по массе обусловлен ошибкой вычисления (см. гл. 5).

Технологические показатели производства

Выход уксусной кислоты по техническому ацетальдегиду:

$$\text{теоретический, кг/ч} \quad 1160,63 \cdot 60 / 44 = 1582,68;$$

$$\text{фактический, \%} \quad 1453,5 \cdot 100 / 1582,68 = 91,83.$$

Выход уксусной кислоты на превращенный ацетальдегид:

$$\text{теоретический, кг/ч} \quad 1118,1 \cdot 60 / 44 = 1524,68;$$

$$\text{фактический, \%} \quad 1453,5 \cdot 100 / 1524,68 = 95,33.$$

Расходные коэффициенты по ацетальдегиду, кг/кг:

$$\text{теоретический} \quad 44 / 60 = 0,73;$$

$$\text{фактический} \quad 1149,02 / 1453,5 = 0,79.$$

Расходные коэффициенты по воздуху, кг/кг:

$$\text{теоретический} \quad 16 / (60 \cdot 0,23) = 1,16;$$

$$\text{фактический} \quad 2696,78 / 1453,5 = 1,85.$$

Таблица 6.1. Материальный баланс производства уксусной кислоты

Приход				Расход			
Вещество	Количество			Вещество	Количество		
	кг/ч	м³/ч	%		кг/ч	м³/ч	%
Технический ацетальдегид	1160,63			Уксусная 96,9%-ная кислота	1500		
В том числе:				Ацетальдегид	30,92		
ацетальдегид	1149,02			Муравьиная кислота	15,46		
вода	5,8			Отходящие газы	2311,69	51780	
Воздух	2696,78	60408		В том числе:			
В том числе:				кислород	145	3248	6,3
кислород	628,35	14075	21	азот	2068,43	46333	89,5
азот	2068,43	46333	79	диоксид углерода	98,16	2199	4,2
Итого	3857,41	60408	100	Итого	3858,07	51780	100

Пример 6-2. Рассчитать материальный баланс производства экстракционной фосфорной кислоты (рис. 6.2) из апатитового концентрата, содержащего 39,4% P_2O_5 , 52% CaO и 3% фтора. Норма серной кислоты 100% от стехиометрической на CaO . Коэффициент извлечения P_2O_5 в экстракторе – 0,98, а коэффициент отмывки P_2O_5 при фильтрации – 0,98. Концентрация исходной серной кислоты 76%. Содержание P_2O_5 в продукционной кислоте 32%. В газовую фазу выделяется 20% фтора от содержащегося в сырье. Влажность гипса на карусельном фильтре: в первой зоне – 47%, во второй – 44,2%, в третьей –

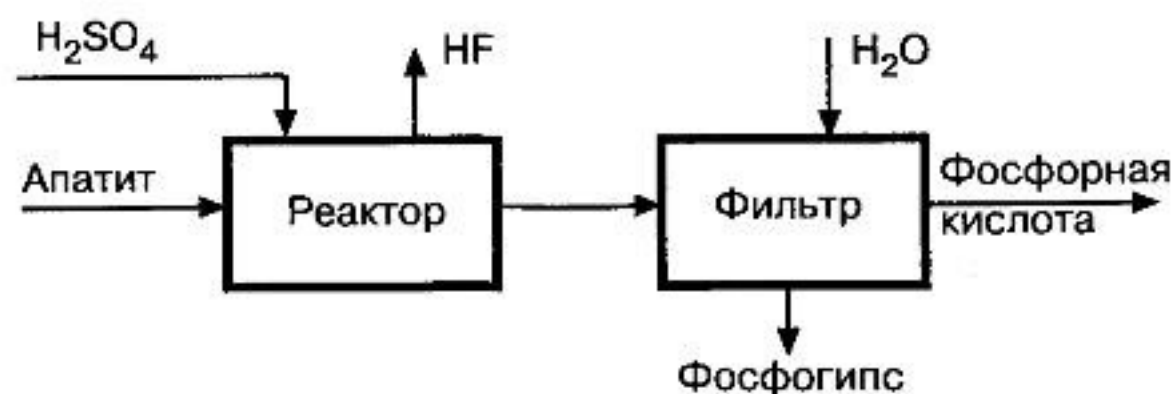
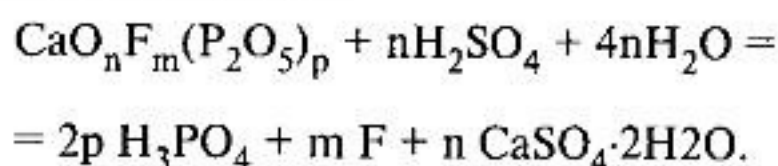


Рис. 6.2. Схема материальных потоков ХТС в производстве экстракционной фосфорной кислоты

42%, в четвертой — 40%. В процессе фильтрации на 1 т апатитового концентрата испаряется 29,5 кг воды.

Расчет провести на 1 т апатитового концентрата.

Расчет материального баланса. Разложение апатитового концентрата протекает по реакции



Рассчитываем количество 76%-ной кислоты, необходимой для разложения апатита, содержащего 52% CaO:

$$G_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{G_{\text{ап}} \cdot 0,52 v_{\text{H}_2\text{SO}_4} M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{v_{\text{CaO}} M_{\text{CaO}} \cdot 0,76} = \frac{1000 \cdot 0,52 \cdot n \cdot 98}{n \cdot 56 \cdot 0,76} = 1197,4 \text{ кг}.$$

Определяем количество выделяющегося фтора:

$$G_F = G_{\text{ап}} G_F 0,2 = 1000 \cdot 0,03 \cdot 0,2 = 6 \text{ кг}.$$

Находим количество P_2O_5 , переходящее:
в раствор при экстракции

$$G_{\text{P}_2\text{O}_5,1} = G_{\text{ап}} C_{\text{P}_2\text{O}_5} 0,98 = 1000 \cdot 0,394 \cdot 0,98 = 386,12 \text{ кг};$$

в кислоту при фильтрации и промывке гипса

$$G_{\text{P}_2\text{O}_5,2} = G_{\text{P}_2\text{O}_5,1} \cdot 0,98 = 386,12 \cdot 0,98 = 378,4 \text{ кг}.$$

Общие потери P_2O_5

$$\Delta G_{\text{P}_2\text{O}_5} = G_{\text{P}_2\text{O}_5, \text{об}} - G_{\text{P}_2\text{O}_5,2} = 1000 \cdot 0,394 - 378,4 = 15,6 \text{ кг}.$$

Определяем количество дигидрата гипса, образующегося в экстракторе:

$$G_{\text{ф.г.}} = \frac{G_{\text{ап}} \cdot 0,52 v_{\text{ф.г.}} M_{\text{ф.г.}}}{v_{\text{CaO}} M_{\text{CaO}}} = \frac{1000 \cdot 0,52 \cdot n \cdot 172}{n \cdot 56} = 1597,14 \text{ кг}.$$

Количество балласта в апатите

$$\begin{aligned} G_{\text{бал}} &= G_{\text{ап}} (1 - G_{\text{CaO}} - C_F - C_{\text{P}_2\text{O}_5}) = \\ &= 1000 \cdot (1 - 0,52 - 0,394 - 0,03) = 56 \text{ кг}. \end{aligned}$$

Общее количество твердой фазы в пульпе

$$G_{\text{тф}} = G_{\text{бал}} + G_{\text{ф.г.}} = 56 + 1597,15 = 1653,14 \text{ кг}.$$

Рассчитываем количество получаемой продукционной фосфорной кислоты, содержащей 32% P_2O_5 :

$$G_{\text{кп}} = 378,4/0,32 = 1182,5 \text{ кг.}$$

Определяем количество воды, необходимое для получения данного количества фосфорной кислоты:

$$G_{\text{воды}} = G_{\text{кп}} - G_{P_2O_5} = 1182,5 - 378,4 = 804,1 \text{ кг.}$$

Находим количество влаги, выводящейся из системы, в виде кристаллизационной воды гипса (см. стехиометрическое уравнение):

$$G_{\text{кр вода}} = \frac{G_{\text{ф.г.}} \cdot 2 \cdot M_{H_2O}}{M_{\text{ф.г.}}} = \frac{1597,1 \cdot 2 \cdot 18}{172} = 334,28 \text{ кг.}$$

Рассчитываем количество влаги, выводящейся из системы с влажным фосфогипсом:

$$G_{\text{вф}} = (G_{\text{гф}}/0,6) \cdot 0,4 = (1653,14/0,6) \cdot 0,4 = 1102,1 \text{ кг.}$$

Количество влаги, испаряющейся в процессе фильтрации $G_{\text{ви}}$, составляет согласно условиям задания 29,5 кг.

Количество воды, поступающей с исходной серной кислотой,

$$G_{\text{в исх}} = G_{H_2SO_4} \cdot 0,24 = 1197,4 \cdot 0,24 = 287,38 \text{ кг.}$$

Рассчитываем количество воды, образующейся в результате реакции оксида кальция с серной кислотой:

$$G_{\text{реакц.}} = \frac{G_{\text{ап}} C_{CaO} \nu_{H_2O} M_{H_2O}}{\nu_{CaO} M_{CaO}} = \frac{1000 \cdot 0,52 \cdot 1 \cdot 18}{1 \cdot 56} = 167,14 \text{ кг.}$$

Определяем количество воды, подаваемое в систему на промывку фильтров:

$$\begin{aligned} G_{\text{В}} &= G_{\text{воды}} + G_{\text{кр вода}} + G_{\text{вф}} + G_{\text{ви}} - G_{\text{в исх}} - G_{\text{реакц}} = \\ &= 804,1 + 334,28 + 1102,1 + 29,5 - 287,38 - 167,14 = 1815,46 \text{ кг.} \end{aligned}$$

Данные расчета сводим в табл. 6.2.

Разбаланс по массе обусловлен ошибкой вычисления (см. п. 1.3)

Технологические показатели производства

Расходный коэффициент:

по серной кислоте $1197,4/1182,5 = 1,012 \text{ кг } H_2SO_4/\text{кг } H_3PO_4$;

по апатиту $1000/1182,5 = 0,8456 \text{ кг апатита/кг } H_3PO_4$;

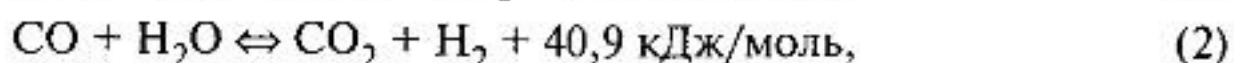
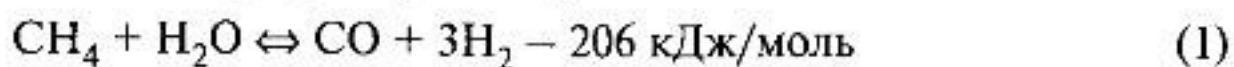
по воде $1815,46/1182,5 = 1,535 \text{ кг } H_2O/\text{кг } H_3PO_4$.

Таблица 6.2. Материальный баланс производства фосфорной кислоты

Приход			Расход		
Вещество	Количество		Вещество	Количество	
	кг/ч	%		кг/ч	%
Апатит	1000	24,92	Фосфорная кислота с 32%-ным содержанием P_2O_5	1182,5	29,46
Серная 76%-ная кислота	1197,4	29,84	Фтор (газ)	6,0	0,15
Вода	1815,46	45,24	Испарившаяся влага	29,50	0,74
			Влажный фосфогипс	2795,64	69,65
			В том числе:		
			$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	1597,14	
			влага	1102,90	
			балласт	56,0	
			фтористые соединения	24,0	
			в пересчете на фтор		
			фосфорные соединения	15,60	
			в пересчете на P_2O_5		
Итого	4012,86	100	Итого	4013,64	100

Пример 6-3. Составить материальный и тепловой балансы двухступенчатой конверсии метана с целью получения азотно-водородной смеси для синтеза аммиака (рис. 6.3).

Реакции, сопровождающие конверсию метана:
в трубчатом конверторе первой ступени



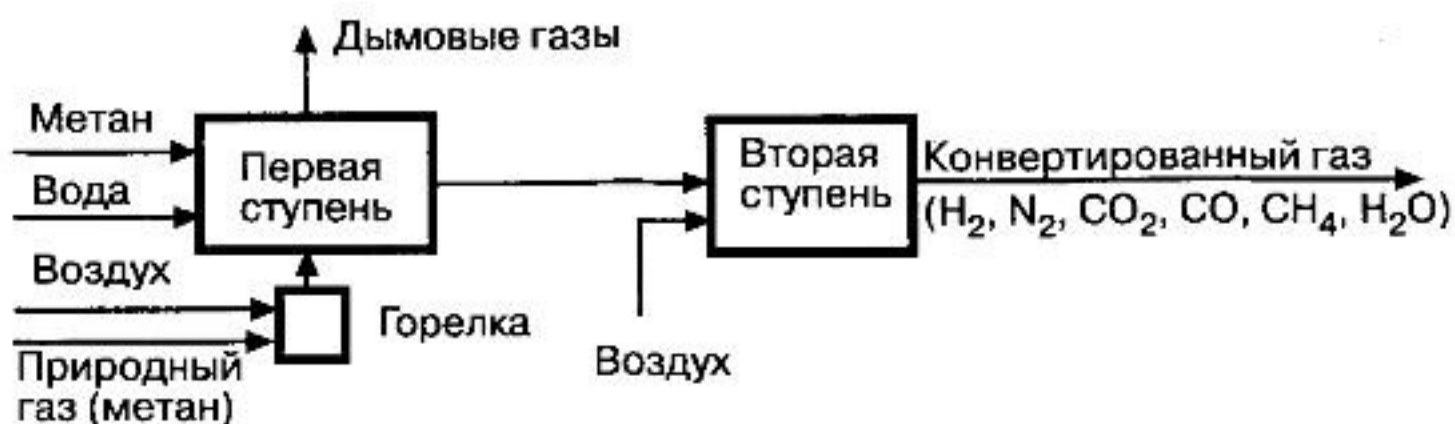
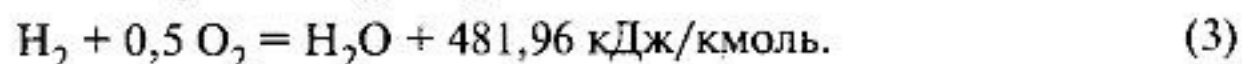
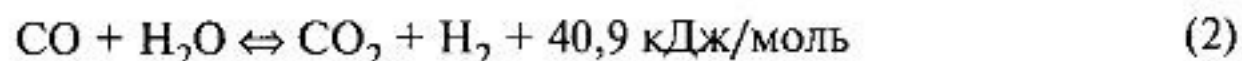
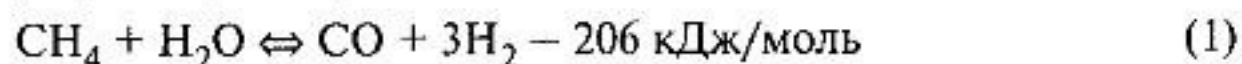


Рис. 6.3. Схема материальных потоков в процессе двухступенчатой конверсии метана водяным паром с целью получения азотно-водородной смеси в производстве аммиака

в конверторе второй ступени



Отношение объемов пар/газ в исходной смеси равно 2,5. Степень конверсии метана на первой ступени составляет 70%. Температура паро-газовой смеси на входе в трубчатый конвертор равна 380 °С, на выходе из трубчатого конвертора — 700 °С. Трубчатый конвертор первой ступени обогревается дымовыми газами, образующимися при сжигании метана. Температура газа на входе в конвертор второй ступени равна 690 °С, температура воздуха, поступающего в конвертор второй ступени — 18 °С, температура газа на выходе из конвертора второй ступени — 1100 °С. Соотношение $(\text{CO} + \text{H}_2):\text{N}_2$ в конвертированном газе должно быть 3,2, содержание метана в сухом конвертированном газе — 0,3%. Соотношение между объемами CO и CO_2 в конвертированном газе принять равным равновесному по реакции (2) при температуре 1010 °С. Теплотери в окружающую среду принять равными 4% от приходящей теплоты. Давление в конверторах $9,81 \cdot 10^4$ Па. Расчет вести на 1000 м³ метана при нормальных условиях.

Расчет трубчатого конвертора первой ступени. Составим балансовые уравнения по содержанию каждого компонента в исходном и конвертированном газе после первой ступени, м³, согласно основному уравнению материального баланса для отдельного реактора

$$N_{i \text{ вх}} + N_{i \text{ внутр ист}} = N_{i \text{ вых}};$$

по метану

$$V_{\text{CH}_4, \text{исх}} - V_{\text{CH}_4, \text{х}} = V_{\text{CH}_4, \text{вых}};$$

по водяному пару

$$V_{\text{H}_2\text{O}, \text{исх}} - \Delta_1 \text{H}_2\text{O} - \Delta_2 \text{H}_2\text{O} = V_{\text{H}_2\text{O}, \text{вых}};$$

по водороду

$$\Delta_1 \text{H}_1 + \Delta_2 \text{H}_2 = V_{\text{H}_2, \text{вых}};$$

по оксиду углерода

$$\Delta_1 \text{CO} - \Delta_2 \text{CO} = V_{\text{CO}, \text{вых}};$$

по диоксиду углерода

$$\Delta_2 \text{CO}_2 = V_{\text{CO}_2, \text{вых}},$$

где Δ_1 — изменение объема указанного компонента по реакции (1);
 Δ_2 — изменение объема указанного компонента по реакции (2).

Согласно стехиометрическим уравнениям реакций (1) и (2) и условиям задания можно записать:

$$V_{\text{CH}_4, \text{х}} = \Delta_1 \text{H}_2\text{O} = \frac{1}{3} \Delta_1 \text{H}_2 = \Delta_1 \text{CO} = 700 \text{ м}^3;$$

$$\Delta_2 \text{CO} = \Delta_2 \text{H}_2\text{O} = \Delta_2 \text{CO}_2 = \Delta_2 \text{H}_2 = V_{\text{CO}_2, \text{вых}}.$$

Следовательно, систему уравнений материального баланса можно записать в следующем виде:

по водороду

$$2100 + V_{\text{CO}_2, \text{вых}} = V_{\text{H}_2, \text{вых}};$$

по водяному пару

$$2500 - 700 - V_{\text{CO}_2, \text{вых}} = V_{\text{H}_2\text{O}, \text{вых}};$$

по оксиду углерода

$$700 - V_{\text{CO}_2, \text{вых}} = V_{\text{CO}, \text{вых}}.$$

Имеем три уравнения с четырьмя неизвестными. Учитывая то, что соотношение между CO и CO₂ в выходящем газе по условию определяется равновесием реакции конверсии оксида углерода водяным паром, которое при температуре 700 °С достигается весьма быстро, запишем:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{или} \quad K_p = \frac{V_{\text{CO}_2} V_{\text{H}_2}}{V_{\text{CO}} V_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Подставляя в последнее выражение значения объемов выходящих газов и значение K_p , получаем уравнение с одним неизвестным

$$1,54 = \frac{V_{\text{CO}_2} (2100 + V_{\text{CO}_2})}{(700 - V_{\text{CO}_2})(1800 - V_{\text{CO}_2})}$$

Решая это уравнение, находим $V_{\text{CO}_2} = 391,57 \text{ м}^3$.

Далее определяем объемы всех остальных компонентов в потоке газа, выходящем из трубчатого конвертора первой ступени: $V_{\text{H}_2\text{O}} = 1408,43 \text{ м}^3$, $V_{\text{CH}_4} = 300 \text{ м}^3$, $V_{\text{H}_2} = 2491,57 \text{ м}^3$, $V_{\text{CO}} = 308,43 \text{ м}^3$.

Данные расчета сводим в табл. 6.3.

Тепловой баланс. Приход теплоты. Теплота, поступающая с парогазовой смесью,

$$Q_1 = V_{\text{пар-газ}} c_p T = 1000 \cdot 2,568 \cdot 380 + 2500 \cdot 1,656 \cdot 380 = 2549040 \text{ кДж},$$

где 2,568 и 1,656 – средние значения объемной теплоемкости при температуре 380 °С соответственно сухого газа и водяного пара, кДж/(м³·К).

Теплота, поступающая с сжигаемым газом, кДж

$$Q_2 = V_{\text{мет}} c_p T = V_{\text{мет}} \cdot 1,598 \cdot 18 = 28,764 V_{\text{мет}}$$

Теплота, поступающая с воздухом для сжигания метана (коэффициент избытка воздуха равен 1,25), кДж

$$Q_3 = 1,25 V_{\text{мет}} c_p T = 1,25 V_{\text{мет}} \cdot 1,301 \cdot 18 = 29,272 V_{\text{мет}}$$

Таблица 6.3. Материальный баланс трубчатого конвертора первой ступени

Приход				Расход			
Вещество	Количество			Вещество	Количество		
	кг	м ³	объемные доли, %		кг	м ³	объемные доли, %
Метан	714,29	1000	28,57	Метан	214,29	300	6,12
				H ₂	222,46	2491,57	50,85
				CO	385,54	308,43	6,30
				CO ₂	769,16	391,57	7,99
				Итого	1591,45	3491,57	
Водяной пар	2008,93	2500	71,43	сухой газ			
				Водяной пар	1131,77	1408,43	28,74
ИТОГО	2723,22	3500	100	ИТОГО	2723,22	4900	100

Теплота, выделившаяся от сгорания метана и расходуемая на обогрев трубчатого конвертора, кДж

$$Q_4 = V_{\text{мет}} q = 39709,82 V_{\text{мет}},$$

где q – удельная объемная теплотворная способность метана, кДж/м³.

Теплота, выделившаяся при конверсии оксида углерода водяным паром,

$$Q_5 = Q_p V_{\text{CO}_2} \cdot 1000/22,4 = 40,9 \cdot 391,57 \cdot 1000/22,4 = 714964,87 \text{ кДж.}$$

Расход теплоты. Теплота, расходуемая на проведение эндотермической конверсии метана,

$$Q_p = 1000 \cdot 0,7 \cdot 206000/22,4 = 6437500 \text{ кДж.}$$

Теплота, отводимая из конвертора при температуре 700 °С,

$$Q_{\text{вых}} = V_{\text{пл.газа}} c_p T = 4900 \cdot 1,695 \cdot 700 = 5813850 \text{ кДж.}$$

Здесь c_p – средняя объемная теплоемкость газа, рассчитанная как аддитивная величина:

$$c_p = 0,0612 \cdot 3,451 + 0,5085 \cdot 1,38 + 0,0699 \cdot 1,4209 + \\ + 0,0799 \cdot 2,002 + 0,2874 \cdot 1,8179 = 1,695 \text{ кДж/(м}^3 \cdot \text{К)}.$$

Теплота, отводимая с дымовыми газами,

$$Q_{\text{дым.газ}} = V_{\text{дым.газ}} c_p T.$$

Определяем объем дымовых газов при сгорании 1 м³ метана до образования СО₂ и Н₂О при коэффициенте избытка воздуха 1,25.

Необходимое количество кислорода для сжигания 1 м³ газа: $1,25 \cdot 1 \cdot 2 = 2,5 \text{ м}^3$.

Необходимое количество воздуха: $2,5/0,21 = 11,9 \text{ м}^3$.

Содержание азота в нем: $11,9 \cdot 0,79 = 9,4 \text{ м}^3$.

Количество водяных паров, поступающее с воздухом при температуре 18 °С и влажности 0,016 м³ Н₂О/м³ сухого воздуха: $11,9 \cdot 0,016 = 0,19 \text{ м}^3$.

Определяем состав дымового газа:

	м ³	объемные доли, %
СО ₂	1	7,64
О ₂	0,5	3,82
Н ₂	9,4	71,81
Н ₂ О	2,19	16,73
Всего	13,09	100

Средняя объемная теплоемкость дымового газа такого состава при температуре 800 °С равна 1,59 кДж/(м³·К).

Расход теплоты с дымовыми газами, кДж, составит:

$$Q_{\text{дым.газ}} = 13,09 V_{\text{мет}} \cdot 1,59 \cdot 800 = 16650,48 V_{\text{мет}}$$

Уравнение теплового баланса трубчатого конвертора первой ступени с учетом теплотерь в окружающую среду

$$\begin{aligned} Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 &= Q_p + Q_{\text{вых}} + Q_{\text{дым.газ}} + Q_{\text{пот}} = \\ &= 2549040 + 28,764 V_{\text{мет}} + 29,272 V_{\text{мет}} + 39709,82 V_{\text{мет}} + 714964 = \\ &= 6437500 + 5813850 + 16650,48 V_{\text{мет}} + 0,04(2549040 + 28,764 V_{\text{мет}} + \\ &+ 29,284 V_{\text{мет}} + 39709,82 V_{\text{мет}} + 714964). \end{aligned}$$

Решая уравнение, находим $V_{\text{мет}} = 423,50 \text{ м}^3$.

В соответствии с этим определяем:

$$Q_2 = 28,764 \cdot 423,50 = 12181 \text{ кДж};$$

$$Q_3 = 28,272 \cdot 423,50 = 11973 \text{ кДж};$$

$$Q_4 = 39709,82 \cdot 423,50 = 16817108 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{дым.газ}} = 16650,48 \cdot 423,50 = 7051478 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{пот}} = 0,04 \cdot 20106477 = 804259 \text{ кДж}.$$

Расход влажного воздуха, подаваемого в топку:

$$(11,9 + 0,19) \cdot 423,50 = 5120 \text{ м}^3.$$

Количество дымовых газов:

$$13,09 \cdot 423,50 = 5543 \text{ м}^3.$$

Данные расчета сводим в табл. 6.4.

Расчет конвертора второй ступени. Соотношение между объемами CO и CO_2 в конвертированном газе принимаем равным равновесному по реакции (2) при температуре 850°C .

Введем обозначения: V_k — объем сухого газа, выходящего из конвертора второй ступени; в нем содержатся CO_2 — a , CO — b , H_2 — c , d — объем прореагировавшего водяного пара за вычетом образовавшегося при сгорании водорода по реакции (3), y — расход воздуха на окисление.

Составим балансовые уравнения по содержанию каждого элемента в газе, поступающем и выходящем из конвертора второй ступени, м^3 , учитывая, что в выходящем газе содержится $0,003 V_k$ метана, м^3 , и $0,79$ азота, м^3 .

Таблица 6.4. Тепловой баланс конвертора первой ступени

Приход	Количество		Расход	Количество	
	кДж	%		кДж	%
Теплота паро-газовой смеси	2549040	12,69	Теплота, затрачиваемая на реакцию конверсии (1)	6437500	32,02
Теплота, выделившаяся от реакции (2)	714964	3,56	Теплота конвертированного газа	5814414	28,92
Теплота от сгорания метана	16817108	83,63	Теплота дымовых газов	7051478	35,06
Теплота, вносимая: воздухом	11973	0,06	Теплопотери	804259	4,00
мстаном	12181	0,06			
Итого	20105266	100	Всего	20107651	100

Баланс:
по углероду

$$300 + 308,43 + 391,57 = a + b + 0,003V_k;$$

$$1000 = a + b + 0,003V_k; \quad (6.2)$$

по водороду

$$2491,57 + 2 \cdot 300 + 1404,43 = c + (1408,43 - d) + 2 \cdot 0,003V_k;$$

$$4496 = c + (1408,43 - d) + 2 \cdot 0,003V_k; \quad (6.3)$$

по кислороду

$$0,5 \cdot 308,43 + 391,57 + 0,5 \cdot 1408,43 + 0,21y = \\ = a + 0,5 \cdot b + 0,5(1408,43 - d);$$

$$545,79 + 0,21y = a + 0,5b - 0,5d. \quad (6.4)$$

Объем сухого конвертированного газа

$$V_k = a + b + c + 0,003V_k + 0,79y. \quad (6.5)$$

В соответствии с заданием

$$\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{N}_2} = \frac{b + c}{0,79y} = 3,2;$$

$$b = 2,53y - c. \quad (6.6)$$

При температуре 1100 °С константа равновесия реакции (2) $K_p = 0,87$. Таким образом,

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{ac}{b(1408,43 - d)} = 0,4684. \quad (6.7)$$

Вычитая уравнение (6.5) из уравнения (6.2), получаем

$$V_k = 1000 + c + 0,79y. \quad (6.8)$$

Подставляя в уравнение (6.2) значения V_k из формулы (6.8) и b из равенства (6.6), находим

$$a = 997 + 0,997c - 2,5763y. \quad (6.9)$$

Подставляя в уравнение (6.3) значения V_k из формулы (6.8), получаем

$$d = 1,006c + 0,00474y - 3081,57. \quad (6.10)$$

Подставляя значения a , b и d из уравнений (6.9), (6.6) и (6.10) в уравнение (6.4), находим

$$y = 1346,72 - 0,00405c. \quad (6.11)$$

Подставляя в уравнения (6.6), (6.9) и (6.10) значение y из формулы (6.11), находим:

$$a = 1,0072c - 2407;$$

$$b = 3407,2 - 1,0102c;$$

$$d = 1,00602c - 3075,13.$$

Подставляя найденные значения a , b , d в уравнение (6.7) и решая его относительно c , получаем:

$$\frac{(1,0072c - 2407)c}{(3407,2 - 1,0102c)(1408,43 - 1,00602c + 3075,13)} = 0,4684;$$

$$c = 2632,34.$$

Далее находим:

$$a = 244,3 \text{ м}^3; b = 748,0 \text{ м}^3; d = -427,0 \text{ м}^3; y = 1336 \text{ м}^3;$$

количество влаги, поступающей с воздухом на вторую ступень,

$$1336 \cdot 0,016 = 21,37 \text{ м}^3.$$

где 0,016 — содержание паров влаги в воздухе при температуре 18 °С, $\text{м}^3/\text{м}^3$;

объем сухого газа, м^3

$$V_k = 4687,85; 0,003 V_k = 14,06.$$

Состав сухого конвертированного газа:

	м^3	объемные доли, %	кг
CH_4	14,0	0,30	10,0
H_2	2632,3	56,07	235,0
CO_2	244,3	5,80	479,8
CO	748,0	15,94	935,0
N_2	1055,5	22,49	1319,3
Всего	4694,1	100	2979,1

Количество водяного пара в конвертированном газе:

$$1408,43 + 426,93 = 1835,36 \text{ м}^3 \text{ или } 1474,8 \text{ кг.}$$

$$\text{Отношение } \frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{N}_2} = \frac{748,34 + 2632,34}{1055,5} = 3,2.$$

Данные расчета сводим в табл. 6.5.

Тепловой баланс. Общее уравнение теплового баланса

$$Q_{\text{вх.газа}} + Q_{\text{вх.возд}} + Q_{\text{реакц}} = Q_{\text{вых.газа}} + Q_{\text{пот.}}$$

Приход теплоты. Теплота паро-газовой смеси, входящей в конвертор,

$$Q_{\text{вх.газа}} = V_{\text{вх.газа}} c_p T = 6235,5 \cdot 1,55 \cdot 690 = 6668867 \text{ кДж,}$$

где $c_p = 1,55 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$ — средняя объемная теплоемкость паро-газовой смеси при температуре 690 °С.

Теплота, вносимая воздухом,

$$Q_{\text{вх.возд}} = V_{\text{вх.возд}} c_p T = 1356,86 \cdot 1,304 \cdot 18 = 31848 \text{ кДж,}$$

где $c_p = 1,304 \text{ кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$ — средняя теплоемкость влажного воздуха при температуре 18 °С.

Таблица 6.5. Материальный баланс конвертора второй ступени

Приход			Расход		
Вещество	Количество		Вещество	Количество	
	кг	м ³		кг	м ³
Газ из трубчатого конвертора первой ступени:			Конвертированный газ:		
CH ₄	214,29	300	CH ₄	10,0	14,0
CO	385,54	308,43	CO	935,0	748
CO ₂	769,16	391,57	CO ₂	479,8	244,3
H ₂	222,46	2491,57	H ₂	235,0	2632,34
H ₂ O	1131,77	1408,43	H ₂ O	1474,8	1835,3
Воздух:			N ₂	1319,3	1055,5
O ₂	400,71	280,5			
N ₂	1393,37	1055,5			
Влага воздуха	17,16	21,37			
Итого	4534,46	6257,37	Итого	4453,9	6529,44

Теплоту, выделяющуюся при конверсии, определяем по закону Гесса:

$$Q_p = \sum \Delta H_k - \sum \Delta H_n.$$

Энтальпии образования исходных веществ и продуктов реакций принимаем следующими:

	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄
ΔH , кДж/м ³	4933	17567	10796	3341

$$Q_{\text{реакц}} = 748 \cdot 4933 + 244,3 \cdot 17567 + 1835,36 \cdot 10796 + 14,0 \cdot 3341 - \\ - 308,43 \cdot 4933 - 391,57 \cdot 17567 - 1408,43 \cdot 10796 - 300 \cdot 3341 = \\ = 27842822,66 - 24607905 = 3234917,66 \text{ кДж.}$$

Расход теплоты. Теплота, уносимая паро-газовой смесью из конвертора,

$$Q_{\text{вых.газа}} = V_{\text{вых.газа}} c_p T = 6529,44 \cdot 1,4463 \cdot 1010 = 9537964 \text{ кДж,}$$

где $c_p = 1,4463 \text{ кДж/(м}^3 \cdot \text{К)}$ – средняя объемная теплоемкость влажной

паро-газовой смеси при температуре 1010 °С, рассчитанная по уравнению аддитивности.

Уравнение теплового баланса

$$6668867 + 31848 + 3234917 = 9537964 + Q_{\text{пот}},$$

где $Q_{\text{пот}} = 0,04 Q_{\text{прих}}$ по условию.

Откуда $Q_{\text{пот}} = 397425$ кДж.

Данные расчета сводим в табл. 6.6.

Таблица 6.6. Тепловой баланс конвертора второй ступени

Приход	Количество		Расход	Количество	
	кДж	%		кДж	%
Теплота, вносимая паро-газовой смесью	6668867	65,82	Теплота, уходящая с конвертированным газом	9537964	96,00
Теплота, выделившаяся от реакций	3234917	33,88	Теплопотери	397425	4,00
Теплота, вносимая воздухом	31848	0,3			
Итого	9935632	100	Итого	9935389	100

ОТВЕТЫ

■ 2.4. ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

- 2.4-1 1 м
- 2.4-2 1) 0,825; 2) 0,985; 3) 0,75
- 2.4-3 11,43 м
- 2.4-4 513 с
- 2.4-5 27,71 мин
- 2.4-6 0,95
- 2.4-7 0,9; 0,56
- 2.4-8 8,14 м
- 2.4-9 16,25 м
- 2.4-10 0,125; 230 мин; 0,6 кг/мин
- 2.4-11 15 мин
- 2.4-12 294 с
- 2.4-13 1,18 моль/(м²·с)
- 2.4-14 0,0032 моль/(м²·с)

■ 2.5. ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

- 2.5-3 0,82; переходная область
- 2.5-4 $\eta_1/\eta_2 = 0,9$; $W_{H1}/W_{H2} = 8$
- 2.5-5 $\eta_1/\eta_2 = 1,04$; $W_{H1}/W_{H2} = 1,04$
- 2.5-6 $\eta_{560}/\eta_{500} = 0,9$; $W_{H560}/W_{H500} = 5,64$
- 2.5-7 $\eta_1/\eta_2 = 0,5$; $W_{H1}/W_{H2} = 1,1$
- 2.5-8 $\eta_1/\eta_2 = 0,57$; $W_{H1}/W_{H2} = 5,1$
- 2.5-9 $\eta_1/\eta_2 = 1,1$; $W_{H1}/W_{H2} = 0,9$
- 2.5-10 $\eta_{603}/\eta_{703} = 1,09$; $W_{H603}/W_{H703} = 0,21$

■ 3.1. ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС В ХИМИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ

- 3.1-1 0,69; 0,89
- 3.1-2 87,03 кмоль R/ч

3.1-3	16,8 кмоль А/ч; 48,54 кмоль/ч				
3.1-4	66 кмоль/ч				
3.1-5	630 моль R/ч; 121,68 л				
3.1-6	Эффективность в РИВ в 2,5 раза выше, чем в РИС				
3.1-7	4,84 кмоль R/ч				
3.1-8	0,685; 0,886				
3.1-9	220 л				
3.1-10	3,05 кмоль А/ч; 9,10 кмоль/ч				
3.1-11	$4,149 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$; $0,456 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$				
3.1-12	0,151 кмоль А/ч; 0,227 кмоль В/ч				
3.1-13	12,97 м ³				
3.1-14	x_A	0,3	0,5	0,7	0,9
	$v_{\text{РИС}}, \text{ м}^3$	0,161	0,526	2,047	23,684
	$v_{\text{РИВ}}, \text{ м}^3$	0,113	0,263	0,614	2,368
3.1-15	0,976				
3.1-16	3 кмоль R/ч; 3,89 кмоль R/ч				
3.1-17	398,78 кмоль R/сут				
3.1-18	3,56 м ³ ; 0,998 м ³				
3.1-19	2,19 л/мин				
3.1-20	0,909; 0,12 м ³ ; 1,74 кмоль R/ч				
3.1-21	3,46 м ³ ; 0,464; 0,464; 0,215; 62,04 кмоль R/сут				
3.1-22	3,45 м ³ ; 0,578; 0,546; 0,316; 90,96 кмоль R/сут				
3.1-23	$\sqrt{k_2/k_3}$				
3.1-25	0,263 л; 0,613; 0,81 кмоль/ч				
3.1-26	РИС: 29,65 кмоль А/ч; 0,338, 9,24 кмоль R/ч РИВ: 38,68 кмоль А/ч; 0,701; 24,96 кмоль R/ч				
3.1-27	664				
3.1-28	27,54 м ³				
3.1-29	0,82 м ³				
3.1-30	3,38 м ³				
3.1-31	50,4 с				
3.1-32	РИС: 0,246 моль S/моль А; 0,704 моль R/моль А; $\tau = 7,04 \text{ с}$ РИВ: 0,246 моль S/моль А; 0,704 моль R/моль А; $\tau = 1,11 \text{ с}$				
3.1-33	5,716 м ³ /ч; 8,574 м ³ /ч; 12,12 кмоль R/ч; 36,33 кмоль R/ч				
3.1-34	12,12 кмоль В/ч				
3.1-35	2,9 кмоль R/ч; 1,45 кмоль R/ч				
3.1-36	3,95 л; 0,613; 168 кмоль R/ч				
3.1-37	5,28 кмоль R/ч				
3.1-38	285 кмоль R/сут				

3.1-39	23,68 м ³ ; 9,47 м ³
3.1-40	10,6 кмоль А/ч
3.1-43	9,9 кмоль R/ч; 2,67 м ³
3.1-44	15,528 кмоль А/сут
3.1-45	16,78 кмоль R/сут
3.1-46	10,28 кмоль R/ч
3.1-47	99,8 л
3.1-48	555,67 л; 2,0 м ³ /ч
3.1-49	1,53 м ³
3.1-50	0,741 м ³ ; 0,89
3.1-51	1,49 кмоль R/ч
3.1-52	3,33 м ³
3.1-53	4,8 кмоль R/ч
3.1-54	4,64 кмоль R/ч; 0,69
3.1-55	5,34 кмоль R/ч; 0,695
3.1-56	0,313 м ³ ; 0,343 моль S/л
3.1-57	1,37 м ³ ; 0,84
3.1-58	1,48 кмоль R/ч
3.1-59	3,72 кмоль R/ч
3.1-60	3,2 кмоль А/л; 0,194
3.1-61	1,657 кмоль А/л; 0,6975 моль R/л; 0,046 моль S/л
3.1-62	2,83 кмоль R/ч; 0,54; 0,748
3.1-63	1,43 моль А/л; 1,1 моль R/л; 0,87 моль S/л; 0,58; 0,58
3.1-64	0,22 моль А/л; 0,98 моль R/л; 1,2 моль S/л; 0,9; 0,55
3.1-65	0,25 моль R/л; 0,217 моль S/л; 261 л
3.1-66	12 м ³ ; 0,714; 0,142
3.1-67	1,42 м ³ ; 0,542; 0,284
3.1-68	1) 19,76 л; 8,47 кмоль R/ч; 2) 8,72 л; 0,8 кмоль R/ч
3.1-69	3,82 л; 0,69; 17,6 кмоль R/ч
3.1-70	284 кмоль R/сут



3.2. НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС В ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

3.2-3	630 К
3.2-8	308 К
3.2-10	27 °С
3.2-11	15,2 кмоль R/ч
3.2-13	340 К; 0,9
3.2-16	76 л
3.2-17	695 Дж/(моль·К)

- 3.2-18 $1,98 \text{ м}^2$; $83,16 \text{ кДж/с}$
 3.2-19 25200 Дж/с ; 18700 Дж/с ; 22975 Дж/с

4.1. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ И ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ СХЕМЫ РЕАКТОРОВ

- 4.1-1 $0,963$
 4.1-2 три
 4.1-3 первый реактор: $0,6 \text{ моль А/л}$; $0,48 \text{ моль R/л}$; $0,72 \text{ моль S/л}$
 второй реактор: $0,158 \text{ моль А/л}$; $0,297 \text{ моль R/л}$;
 $1,344 \text{ моль S/л}$
 третий реактор: $0,03 \text{ моль А/л}$; $0,1 \text{ моль R/л}$; $1,66 \text{ моль S/л}$
 4.1-4 первый реактор: $0,36 \text{ моль А/л}$; $0,36 \text{ моль R/л}$;
 $1,08 \text{ моль S/л}$
 второй реактор: $0,09 \text{ моль А/л}$; $0,2 \text{ моль R/л}$; $1,5 \text{ моль S/л}$
 третий реактор: $0,03 \text{ моль А/л}$; $0,1 \text{ моль R/л}$; $1,66 \text{ моль S/л}$
 4.1-5 $5,4 \text{ кмоль А/ч}$; $18,48 \text{ кмоль А/ч}$; $30,647 \text{ кмоль А/ч}$
 4.1-6 $0,71$
 4.1-7 $8,67 \text{ м}^3/\text{ч}$; пять
 4.1-8 $64,87 \text{ л}$; $35,43 \text{ л}$; $13,06 \text{ л}$
 4.1-9 $5,71 \text{ м}^3/\text{ч}$; $8,57 \text{ м}^3/\text{ч}$; $21,11 \text{ кмоль/ч}$
 4.1-10 $3,2 \text{ л}$; пять
 4.1-11 $0,925 \text{ м}^3$; пять
 4.1-12 $11,35 \text{ кмоль А/ч}$; $28,18 \text{ кмоль А/ч}$; $21,35 \text{ кмоль А/ч}$
 4.1-13 $78,6 \text{ кмоль R/ч}$
 4.1-14 $78,47 \text{ кмоль R/ч}$
 4.1-15 $5,05 \text{ кмоль R/ч}$
 4.1-16 $38,5 \text{ л}$
 4.1-17 $30,82 \text{ л}$
 4.1-18 при $\tau_1 = \tau_2$ $V_{01} = 128,4 \text{ л/мин}$, $V_{02} = 111,6 \text{ л/мин}$, $10,79 \text{ кмоль R/ч}$
 4.1-19 $28,18 \text{ кмоль R/ч}$
 4.1-20 $V_{01} = 50,2 \text{ л/мин}$; $V_{02} = 68,8 \text{ л/мин}$
 4.1-21 $4,5 \text{ кмоль R/ч}$
 4.1-23 $6,46 \text{ кмоль R/ч}$
 4.1-24 $24,18 \text{ л}$
 4.1-25 $3,66 \text{ кмоль R/ч}$; $3,725 \text{ кмоль R/ч}$
 4.1-26 $11,38 \text{ кмоль R/ч}$
 4.1-27 $33,19 \text{ моль R/мин}$
 4.1-29 $7,884 \text{ кмоль R/ч}$; $8,172 \text{ кмоль R/ч}$
 4.1-30 $2,268 \text{ кмоль R/ч}$

- 4.1-33 33 м^2 ; пять
 4.1-34 уменьшится в 1,3 раза
 4.1-37 производительность одинаковая
 4.1-38 $15,3 \text{ кмоль R/ч}$; $14,98 \text{ кмоль R/ч}$
 4.1-39 $48,63 \text{ кмоль R/ч}$
 4.1-40 $49,06 \text{ кмоль R/ч}$
 4.1-41 $0,45 V_{\text{РИВ}}$; $V_{01} = 0,2 V_{\text{РИВ}}$
 4.1-42 $0,648 V_{\text{РИВ}} C_{A0}^2$, кмоль/ч
 4.1-43 $0,792 V_{\text{РИВ}} C_{A0}$, кмоль R/мин
 4.1-44 четыре
 4.1-45 $5,05 \text{ кмоль R/ч}$
 4.1-46 9 кмоль R/ч

■ 4.2. СХЕМЫ РЕАКТОРОВ С РЕЦИКЛОМ

- 4.2-1 $18,49 \text{ м}^3/\text{ч}$; $12,7 \text{ кмоль R/ч}$
 4.2-2 $9,4 \text{ м}^3/\text{ч}$; $0,4 \text{ кмоль A/м}^3$
 4.2-3 $0,716 \text{ м}^3/\text{ч}$; $9,3 \text{ кмоль A/м}^3$
 4.2-4 $0,99 \text{ м}^3/\text{ч}$; $1,81 \text{ кмоль/м}^3$; $16,5 \text{ л}$
 4.2-5 $1,0 \text{ м}^3/\text{ч}$; $21,2 \text{ л}$
 4.2-6 $9,09 \text{ м}^3/\text{ч}$; $16,36 \text{ кмоль A/ч}$
 4.2-7 $11,1 \text{ м}^3/\text{ч}$; $0,51 \text{ кмоль A/м}^3$; $7,6 \text{ кмоль A/ч}$
 4.2-8 $9,18 \text{ кмоль R/ч}$; 5 л ; $2,62 \text{ м}^3/\text{ч}$
 4.2-9 $8,1 \text{ кмоль R/ч}$; 254 л ; $5,13 \text{ м}^3/\text{ч}$
 4.2-11 15 кмоль R/ч ; 225 л ; $1,75 \text{ кмоль A/м}^3$; $0,62$
 4.2-14 $11,25 \text{ м}^3/\text{ч}$; 125 л ; $2,25 \text{ м}^3/\text{ч}$
 4.2-15 444 л ; $0,51 \text{ кмоль A/м}^3$
 4.2-16 $3,38 \text{ м}^3/\text{ч}$; $0,38 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$
 4.2-17 $9,328 \text{ м}^3/\text{ч}$; $0,165 \text{ кмоль A/м}^3$; $0,6179 \text{ кмоль R/м}^3$
 4.2-18 $39,36 \text{ кмоль R/ч}$; 250 л ; $137,4 \text{ л/мин}$
 4.2-19 $3,12 \text{ м}^3/\text{ч}$; $0,0025 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$
 4.2-23 РИВ: $5,03 \text{ м}^3/\text{ч}$; $0,0828 \text{ кмоль A/ч}$
 4.2-25 РИС: $3,72 \text{ м}^3/\text{ч}$; $0,72 \text{ кмоль A/м}^3$
 РИВ: $8,86 \text{ м}^3/\text{ч}$; $0,3 \text{ кмоль A/м}^3$
 4.2-26 $0,62 \text{ кмоль R/м}^3$; $1,987 \text{ кмоль R/ч}$
 4.2-27 с рециклом: $0,413 \text{ кмоль R/м}^3$; $0,206 \text{ кмоль R/ч}$
 без рецикла: $0,753 \text{ кмоль R/м}^3$; $1,382 \text{ кмоль R/ч}$
 4.2-28 с рециклом: $376,2 \text{ кмоль R/ч}$; $0,204 \text{ кмоль R/м}^3$
 без рецикла: $320,4 \text{ кмоль R/ч}$; $0,178 \text{ кмоль R/м}^3$

**4.3. ОПТИМАЛЬНЫЙ ОБЪЕМ И СЕБЕСТОИМОСТЬ**

- 4.3-1** 210 л; 0,695; 85,68 руб./кмоль
4.3-2 1) 0,6 м³; 39,96 м³/ч; 0,1918. 2) 0,53 м³; 2,25 м³/ч; 0,1
4.3-3 0,93; 949 л; 1,05 л/с
4.3-4 0,58; 158 л; 1,05 л/с
4.3-5 0,825; 6,6 л; 340,9 руб./кмоль
4.3-6 0,84; 41 л; 217,8 руб./кмоль

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беляева И.И., Трофимов М.Ю., Тихвинская А.С.* Сборник задач по химической технологии. М.: Просвещение, 1982. 143 с.
2. *Бесков В.С., Сафронов В.С.* Общая химическая технология и основы промышленной экологии. М.: Химия, 1999. 466 с.
3. Введение в теорию химико-технологических систем. Ч. 2 / В.Г. Иванов, И.М. Кузнецова, Х.Э. Харлампиди и др. Казань, 1997. 335 с.
4. *Лебедев Н.Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1981. 605 с.
5. Расчеты по технологии неорганических веществ. / М.Е. Позим, Б.А. Копылев, Г.В. Бельченко и др. Л.: Химия, 1977. 495 с.
6. *Смирнов Н.Н., Волжинский А.И.* Химические реакторы в примерах и задачах. Л.: Химия, 1986. 226 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин / Н.М. Барон, А.М. Пономарева, А.А. Равдель и др. Л.: Химия, 1983. 232 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов	3
Условные обозначения	5
<i>Глава 1</i> ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА	 7
1.1. Расчетные формулы	7
1.2. О размерностях величин в расчетах химико- технологических систем	8
1.3. Точность вычислений	10
1.4. Пример расчетов	11
1.5. Задачи	12
<i>Глава 2</i> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	 16
2.1. Стехиометрия в расчетах химических процессов . .	16
2.1.1. Расчетные формулы	16
2.1.2. Примеры расчета	22
2.1.3. Задачи	25
2.2. Термодинамика в расчетах химических процессов	37
2.2.1. Расчетные формулы	37
2.2.2. Примеры расчета	39
2.2.3. Задачи	41
2.3. Кинетика в расчетах химических процессов	46
2.3.1. Расчетные формулы	46
2.3.2. Примеры расчета	48
2.3.3. Задачи	50
2.4. Гетерогенные процессы	56
2.4.1. Расчетные формулы	56
2.4.2. Примеры расчета	61
2.4.3. Задачи	63

2.5.	Гетерогенно-каталитические процессы	66
2.5.1.	Расчетные формулы	66
2.5.2.	Примеры расчета	69
2.5.3.	Задачи	72
<i>Глава 3</i>	ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ	75
3.1.	Изотермический процесс в химическом реакторе	75
3.1.1.	Расчетные формулы	75
3.1.2.	Примеры расчетов	80
3.1.3.	Задачи	87
3.2.	Неизотермический процесс в химическом реакторе	101
3.2.1.	Расчетные формулы	102
3.2.2.	Примеры расчета	104
3.2.3.	Задачи	108
<i>Глава 4</i>	СРАВНЕНИЕ И ВЫБОР ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ И ИХ СХЕМ	114
4.1.	Последовательные и параллельные схемы реакторов	114
4.1.1.	Расчетные формулы	114
4.1.2.	Примеры расчета	116
4.1.3.	Задачи	120
4.2.	Схемы реакторов с рециклом	129
4.2.1.	Примеры расчета	129
4.2.2.	Задачи	137
4.3.	Оптимальный объем и себестоимость	144
4.3.1.	Пример расчета	144
4.3.2.	Задачи	146
<i>Глава 5</i>	МАТЕРИАЛЬНЫЙ И ТЕПЛОВОЙ БАЛАНСЫ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ	150
5.1.	Общие условия материального и теплового балансов	150
5.1.1.	Материальный баланс при химическом превращении	151
5.1.2.	Тепловой баланс при химическом превращении	156

5.1.3. Форма представления материального и теплового балансов	157
5.2. Примеры расчета	157
5.3. Задачи	161
<i>Глава 6</i> ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА МАТЕРИАЛЬНОГО И ТЕПЛОВОГО БАЛАНСОВ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА	170
Ответы	189
Список использованной литературы	195

Учебное издание

ИГНАТЕНКОВ Владимир Иванович
БЕСКОВ Владимир Сергеевич

**ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ
ПО ОБЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Редактор *Н.Л. Немцова*

Художник *А.С. Скороход*

Дизайнер обложки *С.В. Машин*

Дизайнер *Г.Л. Лозинев*

Компьютерный дизайн и верстка *О.Д. Эшлиман*

ИД № 04284 от 15.03.2001.

Подписано в печать 10.11.2004. Формат 60×90¹/₁₆. Гарнитура NewtonC.
Печать офсетная. Печ. л. 12,5. Тираж 2000 экз. Тип. зак. № 3968.

Международная академическая
издательская компания «Наука/Интерпериодика»
Издательско-книготорговый центр «Академкнига»
117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

*По вопросам поставок обращаться
в отдел реализации ИКЦ «Академкнига»*

Тел./факс: (095) 334-73-18

e-mail: bookreal@maik.ru, web-site: <http://www.maik.ru>

*Книгу ИКЦ «Академкнига» можно приобрести через агентство «Почта-Сервис».
Заказы направлять по адресу: 125413 г. Москва, А/Я 5.
тел.: 453-30-60, 450-60-13, факс: 453-60-13, e-mail: agentstvops@list.ru
Агентство «Почта-Сервис».*

Отпечатано с готовых диапозитивов в
ОАО «Ивановская областная типография»
153008, г. Иваново, ул. Типографская, 6.
E-mail: 091018@adminet.ivanovo.ru

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125